

ESTUDIO DE OXIDACIONES CON VANADIO

Mabel Santoro, Alan Durán, María E. Disetti, María J. Ceruti

Área Inorgánica, Dpto. Química-Física, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, 2000 Rosario,
msantoro@fbioyf.unr.edu.ar

La habilidad de compuestos polifuncionales para reducir iones metálicos no sigue un modelo general, y depende del número y la configuración de los grupos funcionales del compuesto orgánico, la naturaleza del ion metálico y las condiciones de reacción [1,2].

El conocimiento de la participación de vanadio en sistemas biológicos ha hecho que el estudio de la química de este elemento sea cada vez más atrayente. V(V) es activo en la oxidación de diversos sustratos orgánicos, tales como α -hidroxiácidos, carbohidratos y derivados [3].

El estudio de la química redox del vanadio(V) en soluciones acuosas ácidas es compleja debido a que, en los pasos de equilibrio previos a la oxidación, pueden estar implicadas diferentes especies, según las condiciones de pH. Está bien establecido que V(V), en soluciones de HClO₄, puede existir en forma catiónica: VO₂⁺, VO(OH)²⁺ y V(OH)₃²⁺ [4].

El análisis sistemático de oxidaciones de compuestos orgánicos con V(V) realizado por nuestro grupo de investigación ha abarcado compuestos carboxilados e hidroxilados. Con el objeto de ampliar el conocimiento de la química del vanadio, realizamos estudios cinéticos de la reducción de V(V) con varios compuestos y caracterizamos los productos de las reacciones redox.

Metodología:

La investigación de la oxidación de los compuestos elegidos por acción de V(V) ha comprendido mediciones cinéticas, detección de intermediarios e identificación de productos de reacción.

Se han estudiado los siguientes compuestos: D-fructosa (Fru), y los ácidos D-glucónico (HGluc), D-lactobiónico (HLac), oxálico (H₂Ox), L(+)-tartárico (H₂T) y cítrico (HCit).

Para lograr el equilibrio de las especies de V(V), se disolvió la masa adecuada de NH₄VO₃ en agua y se agregó HClO₄ de concentración adecuada, 30 minutos antes de realizar las mezclas de reacción; las soluciones acuosas de los compuestos (**S**) se prepararon en el momento.

Las reacciones se llevaron a cabo bajo condiciones de aislamiento, monitoreando la desaparición de V(V) a 350 nm ([V(V)]₀ = 1,5 mM) y la aparición de V(IV) a 765 nm, ([V(V)]₀ = 15 mM), con relación [S]:[V(V)] ≥ 10, rango de [H⁺] = 0,01-0,10M, manteniendo constantes fuerza iónica (I = 1,5 M) y temperatura (37°C).

Se empleó el test de polimerización de acrilamida para evidenciar la presencia de radicales libres en el transcurso de las reacciones.

Se investigó la formación de complejos intermediarios a 20°C, midiendo los cambios en la absorbancia en el rango de λ = 390-420 nm.

Se empleó cromatografía líquida de alta presión para detectar los productos de reacción en las mismas condiciones de las cinéticas realizadas.

Resultados y discusión

En el rango de [V(V)] y acidez empleados en este trabajo, VO₂⁺ es la especie predominante del agente oxidante [4].

Los mecanismos de reacción postulados para las oxidaciones de diversos ligandos por acción de V(V) en medio ácido consisten en la formación de una especie intermediaria

[5], que puede describirse en términos de la formación de un complejo del tipo VO_2^+-S , el que luego se reduce rápidamente, dando lugar a los productos finales de reacción. Se logró detectar, espectrofotométricamente, a estos complejos solo en las oxidaciones de Fru, Glu, HGLu, H_2Ox y H_2T .

En todos los casos, el test de polimerización de la acrilamida fue positivo, por lo que se puede asegurar que la reducción de V(V) con los S bajo estudio tiene lugar a través de un mecanismo de radicales libres, donde V(V) sufre reducción por un electrón.

Los perfiles cinéticos fueron ajustados sobre la base de la formación del complejo intermediario, seguida por una etapa de transferencia electrónica lenta, para producir VO^{2+} y radical libre, el que reduce rápidamente a otro VO^{2+} .

Se obtuvieron las siguientes leyes de velocidad:

S	$-d[V(V)]/dt$	Productos de reacción
Fru	$[(k_1[Fru][H^+]/(1+k_2[Fru][H^+]))][V(V)]$	VO^{2+} + ribulonolactona + CO_2
HGLu	$[(k_1[HGLu][H^+]/(1+k_2[Glu][H^+]))][V(V)]$	VO^{2+} + ácido 2-cetoglucónico
HLa	$k[HLa][H^+][V(V)]$	VO^{2+} + ácido 2-cetolactobiónico
H_2Ox	$[(k_1[H_2Ox]+k_2[H_2Ox]^2)/(1+k_3[H_2Ox])][V(V)]$	VO^{2+} + 2 CO_2
H_2T	$[(k_1[H_2T][H^+]/(1+k_2[H_2T][H^+]))][V(V)]$	VO^{2+} + H_2Ox + 2 CO_2
HCit	$[(k_1[HCit][H^+]/(1+k_2[HCit][H^+]))][V(V)]$	VO^{2+} + propanona + 3 CO_2

La evaluación de las constantes k_1 , k_2 y k_3 en el caso del ácido oxálico, se realizó empleando un ajuste no lineal, obteniéndose una compleja dependencia con respecto a $[H^+]$

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica y uv-visible de las mezclas de reacción una vez completadas las mismas, mostraron que el producto de la reducción de V(V) es $VO^{2+}(ac)$, para H_2Ox , H_2T , y $[VO^{2+}-S]$, para los demás sustratos.

El ataque de V(V) produce ruptura de enlaces C-C, o C-H, lo que demuestra que las oxidaciones de compuestos orgánicos por acción de V(V) no siguen un patrón general. Estos resultados servirán para ampliar la interpretación de los procesos de transferencia electrónica en complejos de vanadio cuyos ligandos tengan interés biológico.

Referencias:

- [1] Roldán V, Santoro M, González JC, Salas-Peregrin JM, Signorella S, Sala LF, *J. Inorg. Biochem* 2004, **98**, 347-357.
- [2] Santoro M, Caffaratti E., Salas-Peregrin JM, Kórcz L, Rockembauer A, Sala LF, Signorella S, *Polyhedron* 2007, **26**, 169-177.
- [3] Micera G, Dessi A, Kozłowski H, Radomska B, Urbanska J, Decock P, Dubois B, Olivier I, *Carbohydr. Res.* 1989, **188**, 25-34.
- [4] Waters WA, Littler JS (1965) Oxidations by vanadium(V), cobalt(III), and manganese(III) in: Wiberg KB (ed) Oxidation in Organic Chemistry, part A, Academia, NY, p 186-240.
- [5] Bruyere VI, García Rodenas LA, Morando PJ, Blesa MA, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 2001, 3593-3597.