

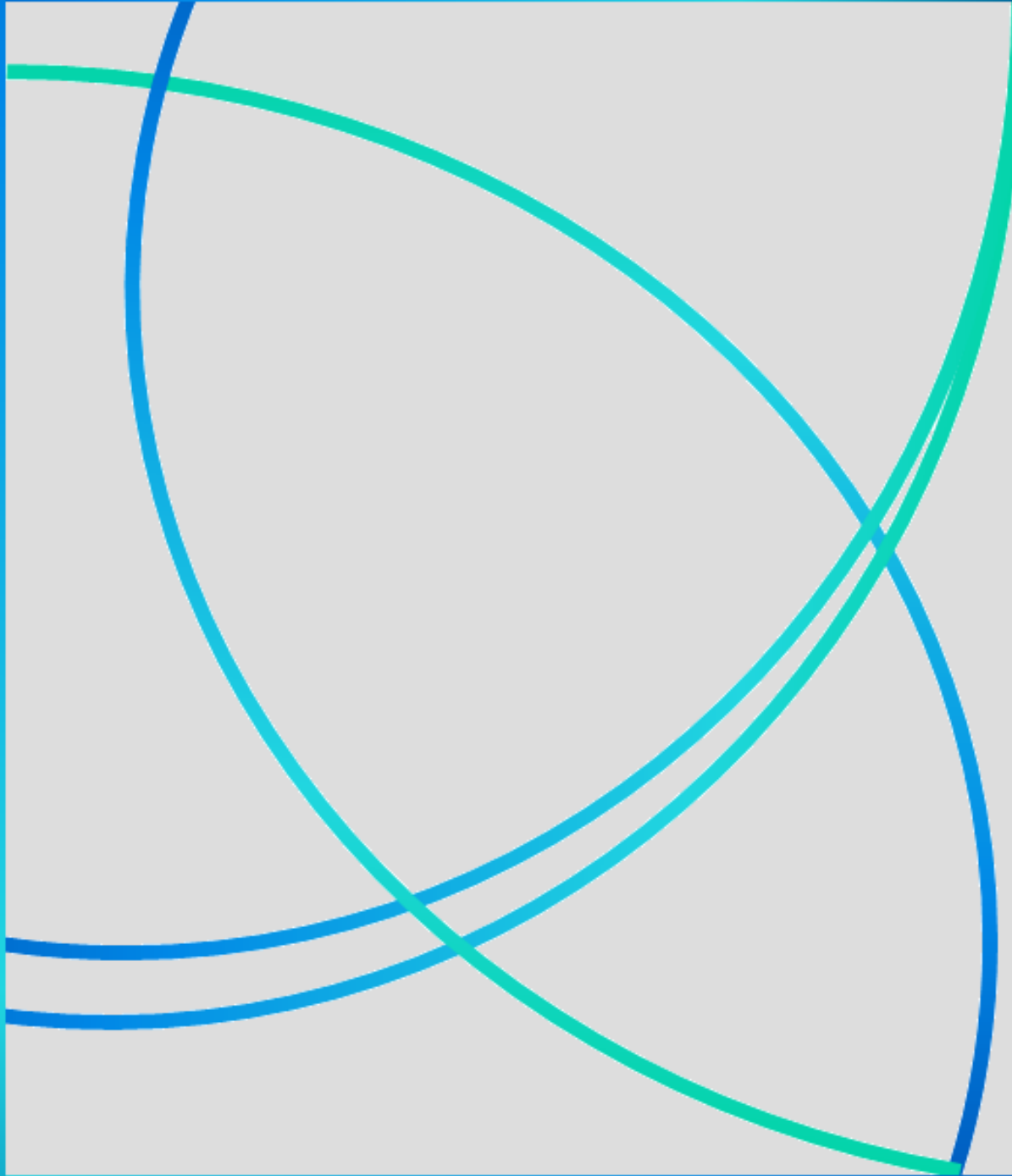
Depósito Legal ppi 201502ZU4668



Vol. 24, N° 3

Julio - Septiembre 2016

CIEENCIA



Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa
Depósito Legal: pp 199302ZU47
ISSN: 1315-2076

An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

CIENCIA 24(3), 142-152, 2016
Maracaibo, Venezuela

Formación de complejos ternarios entre el sistema Níquel(II)-Ácido Dipicolínico y algunos ligandos bidentados

Isaac Barrera¹, Mary Lorena Araujo¹, Felipe Brito¹, Alejandro Pérez², Lino Hernández², Edgar Del Carpio² y Vito Lubes^{2,}*

¹Centro de Equilibrios en Solución. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. ²Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar (USB). Apartado 89000. Caracas 1080 A. Venezuela

Recibido: 24-11-15 Aceptado: 29-07-16

Resumen

Los complejos ternarios formados entre el ión metálico Ni²⁺ con el ácido dipicolínico (H₂dipic, H₂L) como ligando primario y algunos ligandos bidentados seleccionados: ácido oxálico (H₂ox, H₂L), ácido malónico (H₂mal, H₂L), ácido ftálico (H₂fta, H₂L) y ácido salicílico (H₂sal, H₂L) como ligandos secundarios fueron estudiados en solución acuosa utilizando medidas potenciométricas. Las constantes de acidez de los ligandos seleccionados se determinaron potenciométricamente y se utilizan para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos formados en solución acuosa a 25 ° C y fuerza iónica I = 1,0 mol.dm⁻³ (NaCl). En el sistema ternario níquel(II) - ácido dipicolínico - Ligandos Bidentados los complejos Ni(dipic)HL⁻, Ni(dipic)L²⁻ y Ni(dipic)L(OH)³⁻ fueron detectados, sólo en el caso del sistema níquel(II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico los complejos Ni(dipic)HL⁻ y Ni(dipic)L²⁻ fueron observados. Los valores de Δ log K " para los sistemas ternarios han sido evaluados y discutidos. Se discuten brevemente los diagramas de distribución de especies en función del pH.

Palabras clave: complejos de níquel (II), ácido dipicolínico, estudios potenciométricos, especiación.

Ternary complexes formation between the Nickel(II)-Dipicolinic acid system and some bidentate ligands

Abstract

The ternary complexes of Ni²⁺ metal ion with dipicolinic acid (H₂dipic, H₂L) as a primary ligand and some selected bidentate ligands: Oxalic Acid (H₂ox, H₂L), Malonic Acid (H₂mal, H₂L), Phthalic Acid (H₂fta, H₂L) and Salicylic Acid (H₂sal, H₂L) as relevant secondary ligands were studied in aqueous solution using a potentiometric technique. The acidity constants of the ligands selected were determined potentiometrically and used for determining the stability constants of the complexes formed in aqueous solution at 25 °C and ionic strength I = 1.0 mol.dm⁻³ (NaCl). In the ternary nickel(II) - dipicolinic acid - Ligands systems the complexes Ni(dipic)HL⁻, Ni(dipic)L²⁻ and Ni(dipic)L(OH)³⁻ were detected, only in the case of the ternary nickel(II) - dipicolinic acid - salicylic acid system

*Autor para la correspondencia: lubesv@usb.ve

the complexes $\text{Ni}(\text{dipic})\text{HL}^-$ and $\text{Ni}(\text{dipic})\text{L}^{2-}$ were observed. The values of $\Delta \log K''$ for the ternary systems have been evaluated and discussed. The species distribution diagrams as a function of pH were briefly discussed.

Key words: Nickel(II) complexes, dipicolinic acid, potentiometric studies, speciation.

1. INTRODUCCIÓN

A través de los años ha habido un aumento en el interés de estudiar los complejos binarios y ternarios derivados de piridina que surgen en parte debido a sus propiedades fisiológicas. La importancia de los ácidos piridincarboxílicos deriva de su presencia en muchos productos naturales tales como alcaloides, vitaminas, y coenzimas. Estos compuestos son de particular interés para los químicos medicinales debido a la amplia variedad de propiedades fisiológicas mostradas por los ácidos naturales y sintéticos. Por otra parte, muchos de los piridincarboxilatos son ligandos versátiles y sus complejos con algunos iones metálicos han encontrado uso en la medicina y en el análisis cuantitativo. Complejos de metales de ácido piridincarboxílicos son, por lo tanto, sistemas modelo especialmente interesantes (1).

Complejos de ligando mixto desempeñan un papel importante en los procesos biológicos, se conoce de enzimas que son activadas por iones metálicos (2).

En este trabajo se realizó un estudio sistemático de la formación de los complejos formados entre Ni(II) y el ácido 2,6-piridindicarboxílico: ácido dipicolínico (H_2dipic , H_2L), como un ligando primario y algunos ligandos bidentados seleccionados: ácido oxálico (H_2ox , H_2L), ácido malónico (H_2mal , H_2L), ácido ftálico (H_2fta , H_2L) y ácido salicílico (H_2sal , H_2L) como ligandos secundarios en medio acuoso. Se han

llevado a cabo medidas potenciométricas para determinar las constantes de formación de los diferentes complejos ternarios formados y la especiación de los mismos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Rectivos

El $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a.) y el ácido dipicolínico (H_2dipic , H_2L), ácido oxálico (H_2ox , H_2L), ácido malónico (H_2mal , H_2L), ácido ftálico (H_2fta , H_2L) y ácido salicílico (H_2sal , H_2L) (Merck p.a.). También se utilizó $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck pa) y murexida (Merck p.a.) como indicador con el fin de estandarizar la solución madre de níquel (II). Todos los reactivos se usaron sin mayor purificación. Las soluciones de HCl y NaOH se prepararon utilizando ampollas Tritisol Merck 100,0 mmol.dm⁻³. La solución de NaOH se estandarizó contra ftálato ácido de potasio (Merck pa) recristalizado y se secado a 120 ° C utilizando fenolftaleína como indicador, y la solución de HCl se normalizó con la solución de NaOH de concentración conocida (3). Las soluciones se prepararon usando agua tripledestilada, hervida antes de la preparación de las soluciones con el fin de eliminar el CO₂ disuelto. Para evitar la hidrólisis de la solución madre NiCl_2 , esta contenía HCl 100 mmol.dm⁻³. Es importante mencionar que el NiCl_2 es higroscópico y debe ser pesado lo más rápido posible, por eso es necesario estandarizar la solución madre de NiCl_2 , utilizando una solución de $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 mol.dm⁻³) en una solución

tampón (pH = 10) preparada con una mezcla $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$ ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$) y se uso murexida como indicador (4). La acidez de la solución madre NiCl_2 se determinó por el método de Gran (5).

Las mediciones potenciométricas se llevaron a cabo en solución acuosa utilizando NaCl $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ como medio iónico. Para mantener la atmósfera inerte dentro del vaso de reacción se utilizó nitrógeno libre O_2 y CO_2 .

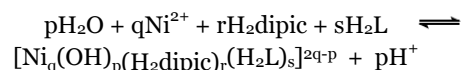
2.2 Procedimiento para la Titulación Potenciométrica

Las mediciones potenciométricas se realizaron utilizando los siguientes instrumentos: medidor de pH Thermo Orion modelo 520A, recipiente de titulación Metrohm EA 876-20, baño termostatzado Lauda Brikmann RM6. El recipiente de titulación de doble pared de de vidrio de 100 ml fue termosttzado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y estaba equipado con un electrodo de vidrio pH Orion Ross 8102BN combinado con una entrada para el valorante, agitador magnético, y tenía tubos para la entrada y salida de nitrógeno. La temperatura se mantuvo a $(25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ por circulación constante de agua desde el baño de termostatzado.

Los mediciones de $\text{fem}(\text{H})$ se llevaron a cabo por medio de la celda REF // S / EV célula, donde REF = Ag / AgCl / KCl $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; S = solución en equilibrio y EV = electrodo de vidrio. A $25 \text{ }^\circ\text{C}$ la fem (mV) de esta celda sigue la ecuación de Nernst, $E = E^\circ + jh + 59,16 \log h$, donde h representa la concentración libre de iones de hidrógeno, E° es el potencial estándar y j es una constante que tiene en cuenta el potencial de unión líquida (6). Los experimentos se llevaron a cabo como sigue: un volumen fijo de HCl $0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$ se valoró con adiciones sucesivas de NaOH $0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$ hasta cerca de la neutralidad con el fin de obtener

los parámetros E° y j . Para el estudio de los sistemas ternarios Ni(II) ácido – dipicolínico-ligandos bidentados, en la segunda parte del experimento, se añadieron alícuotas de los ligandos en estudio y, finalmente, una alícuota de la solución madre de níquel(II) se añadieron secuencialmente. Y, la titulación se continuó con NaOH $0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$. Las mediciones se realizaron utilizando una concentración total de metal, M_T $2\text{-}3 \text{ mmol.dm}^{-3}$ y relaciones molares Ni (II):ácido dipicolínico: ligandos bidentados R = 1: 1: 1, 1: 1: 2 y 1: 2 : 1.

Los sistemas ternarios Ni^{2+} - H_2dipic - H_2L fueron estudiados de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



donde H_2dipic es el ácido dipicolínico y H_2L representa a los ligandos en estudio, y $[\text{Ni}_q(\text{OH})_p(\text{H}_2\text{dipic})_r(\text{H}_2\text{L})_s]^{2q-p}$ son los complejos ternarios formados, abreviado como (p, q, r, s), los cuales son los coeficientes estequiométricos de los complejos y β_{pqrs} es la respectiva constante de estabilidad.

Los datos potenciométricos se analizaron mediante el programa de mínimo cuadrados generalizados LETAGROP/FONDO una versión del programa LETAGROP (7, 8), con el fin de minimizar la función $Z_B = (h - H) / M_T$, donde Z_B es el número promedio de moles de H^+ disociados por mol de metal, H es la concentración total (analítica) de H^+ , h representa la concentración en equilibrio de H^+ , y M_T representa la concentración total (analítica) de níquel (II).

Equilibrios correspondientes a la formación de hidroxocomplejos níquel (II)

se consideraron en el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos ternarios. Se asumieron las siguientes especies: $[\text{Ni}(\text{OH})]$, $\log \beta_{1,-1} = -9.4$ (1), $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, $\log \beta_{1,-2} = -16.94$ (4), $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]$, $\log \beta_{4,-4} = -27.73$ (3) (9), fue previamente estudiado en nuestro grupo el sistema Ni(II)-H₂dipic (9). Las constantes de estabilidad de los hidroxocomplejos de níquel (II), y las constantes de acidez de los ligandos se mantienen fijos durante el análisis. El objetivo era encontrar un complejo o complejos que den la suma más baja de mínimos cuadrados, $U = \sum (Z_B^{\text{exp}} - Z_B^{\text{calc}})^2$, se realizaron diferentes combinaciones (p, q, r, s) hasta encontrar los coeficientes estequiométricos y las respectivas constantes de formación de los complejos ternarios.

Los diagramas de distribución de especies se realizaron con el programa computacional HYSS (10), considerando los valores β_{pqrs} que se resumen en la Tabla 2.

3. RESULTADOS

3.1. Constantes de Ionización de los Ligandos Estudiados

Las constantes de ionización de los ligandos estudiados (Tabla 1) en el medio iónico NaCl 1,0 mol.dm⁻³ a 25 °C, están en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura, teniendo en cuenta las diferencias en la fuerza iónica y medio iónico (11, 12).

Tabla 1. Constantes de Ionización de los ligandos estudiados en este trabajo

Equilibrios	H ₂ dipic	H ₂ ox	H ₂ mal	H ₂ fta	H ₂ sal
	log β_{pr}	log β_{pr}	log β_{pr}	log β_{pr}	log β_{pr}
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{HL}^- + \text{H}^+$	-2,395(2)	-1,323(8)	-2,548(9)	-2,68(1)	-2,79(1)
	-2,1 ^a	-0,89 ^b	-2,71 ^b	-2,63 ^c	-2,57 ^d
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	-6,91(2)	-4,875(8)	-7,56(1)	-7,27(1)	-14,57(5)
	-6,53 ^a	-4,41 ^b	-7,68 ^b	-7,36 ^c	-16,17 ^d
Dispersion(σ)	0,012	0,010	0,013	0,017	0,017
pK _{a1}	2,395	1,323	2,548	2,68	2,79
pK _{a2}	4,52	3,55	5,01	4,59	12,78

Valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [$3\sigma(\log \beta)$] en la última cifra decimal. ^aKCl 1,0 M a 25°C, ref 12, ^bNaCl 1,0 M a 25°C, ref 12, ^cKNO₃ 1,0 M a 25°C, ref 12, ^dNaCl 0,1 M a 25°C, ref 12.

3.3 Complejos Ternarios del Sistema Ni(II)–Ácido Dicolínico–H₂L

En las Figuras 1-4 se dan los diagramas de distribución de especies para los sistemas Ni(II)-ácido dicopolínico-ligandos bidentados

para las siguientes condiciones: $M_T = 3 \text{ mmol.dm}^{-3}$ y la relación molar $R = 1: 1: 1$, teniendo en cuenta la constantes de estabilidad resumidas en la Tabla 2.

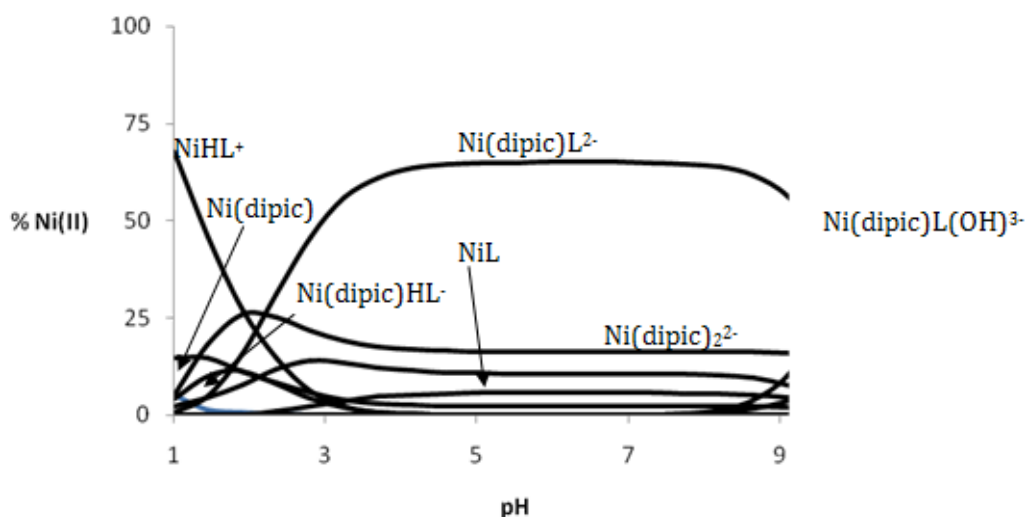


Fig. 1. Diagrama de distribución de especies para el sistema ternario Ni(II) – ácido dicopolínico– H₂ox . Considerando las condiciones: $M_T = 3 \text{ mmol.dm}^{-3}$ y la relación molar $R = 1:1:1$.

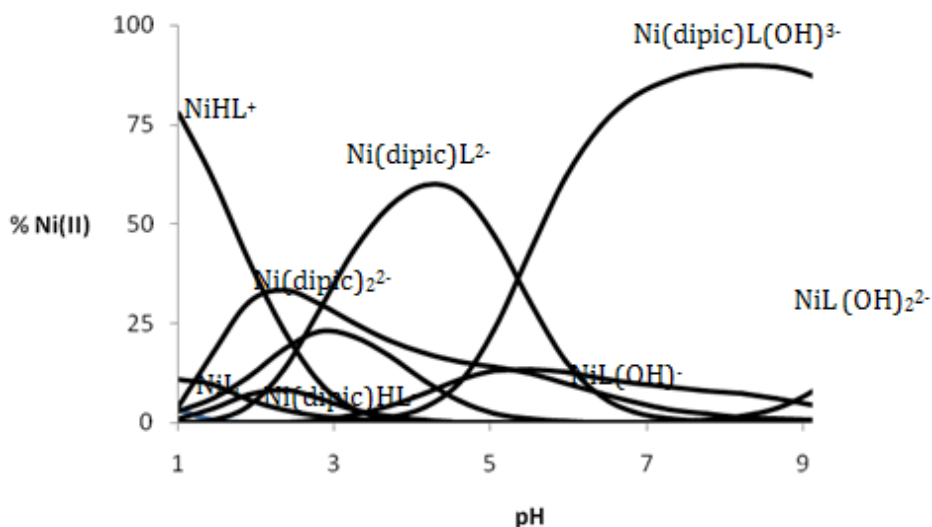


Fig. 2. Diagrama de distribución de especies para el sistema ternario Ni(II) – ácido dicopolínico– H₂mal . Considerando las condiciones: $M_T = 3 \text{ mmol.dm}^{-3}$ y la relación molar $R = 1:1:1$.

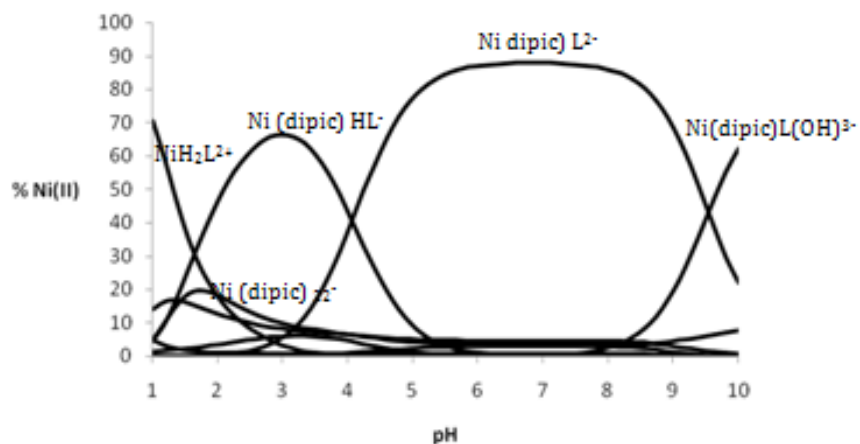


Fig. 3. Diagrama de distribución de especies para el sistema ternario Ni(II) – ácido dipicolínico – H₂fta. Considerando las condiciones: M_T = 3 mmol.dm⁻³ y la relación molar R = 1:1:1

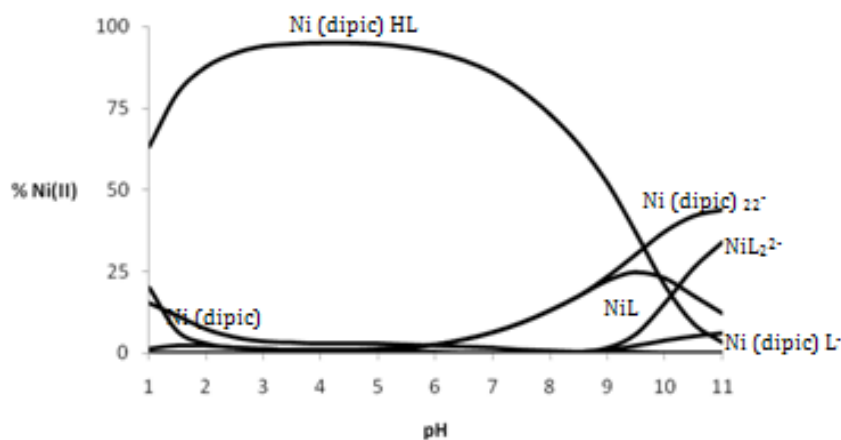


Fig. 4. Diagrama de distribución de especies para el sistema ternario Ni(II) – ácido dipicolínico– H₂sal. Considerando las condiciones: M_T = 3 mmol.dm⁻³ y la relación molar R = 1:1:1

Tabla 2. Constantes de Estabilidad ($\log \beta_{pqrs}$) de los complejos ternarios Ni(II) - H₂dipic- H₂L en NaCl 1,0 mol.dm⁻³ NaCl a 25 °C

Equilibrios	$\log \beta_{pqrs}$			
	H ₂ ox	H ₂ mal	H ₂ fta	H ₂ sal
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{dipic} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{dipic})\text{HL} + 3\text{H}^+$	2,9(2)	2,4(4)	2,82(4)	3,74(7)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{dipic} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{dipic})\text{L}^- + 4\text{H}^+$	1,14(6)	0,26(7)	-1,25(4)	-7,0 máx -6,3
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{dipic} + \text{H}_2\text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{dipic})\text{L}(\text{OH})^{2-} + 5\text{H}^+$	-8,7 máx - 8,4	-5,09(9)	-10,8 máx - 10,5	-
Dispersión (σ)	0,058	0,095	0,050	0,038

Valores entre paréntesis son las desviaciones estándar [$3\sigma(\log \beta_{pqrs})$] en la última cifra decimal

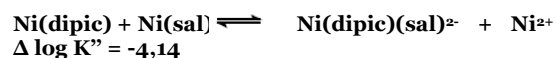
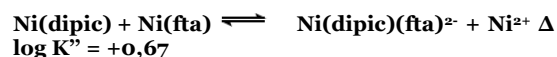
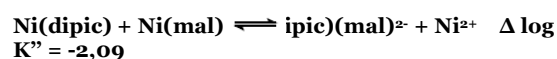
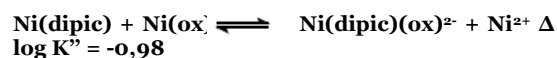
4. DISCUSIÓN

El análisis de los datos potenciométricos de los sistemas Ni(II) - ácido dipicolínico - ligandos bidentados realizados con el programa LETAGROP (7, 8) indica las formaciones de las especies Ni(dipic)HL⁻, Ni(dipic)L²⁻ y Ni(dipic)L(OH)³⁻ en los sistemas Ni(II) - ácido dipicolínico - ligandos bidentados, sólo en el caso del sistema Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico los complejos Ni(dipic)HL⁻ y Ni(dipic)L²⁻ fueron detectados y las constantes de estabilidad se resumen en la Tabla 2. Los diagramas de distribución de especies para estos sistemas considerando las condiciones experimentales M_T = 3 mmol.dm⁻³ y una relación molar R = 1: 1 se dan en las Figuras 1 -4.

Para el sistema Ni(II)-H₂dipic-H₂ox se forma el complejo de Ni(dipic)HL⁻ en poca cantidad a pH < 3, el complejo Ni(dipic)L²⁻ es abundante en un 75% en el intervalo 2 < pH < 10 y el complejo Ni(dipic)L(OH)³⁻ se observa a pH > 10, otros complejos binarios están presentes en bajas proporciones. En el caso del sistema Ni(II)-H₂dipic-H₂mal dado en la Figura 2, se presentan los diagramas de distribución de las especies, el complejo Ni(dipic)HL⁻ se forma en poca extensión a pH < 3, el complejo de Ni(dipic)L²⁻ tiene una abundancia de 60 % en el intervalo 2,5 < pH < 5 y el complejo Ni(dipic)L(OH)³⁻ se observa en el intervalo 5 < pH < 10, los complejos binarios están presentes en proporciones bajas también. En el sistema Ni(II)-H₂dipic-H₂fta, los diagramas de distribución de las especies se muestran en la Figura 3, se forma el complejo de Ni(dipic)HL⁻ en un 70% a 1,5 < pH < 4, el complejo de Ni(dipic)L²⁻ tiene una abundancia de 90% en el intervalo 5 < pH < 9 y el complejo Ni(dipic)L(OH)³⁻ se observa a pH > 9. Por último, en el sistema Ni(II)-H₂dipic-H₂sal en la figura 4 se dan los diagramas de distribución de

especies, el complejo de Ni(dipic)HL⁻ es muy abundante en el intervalo 1 < pH < 9, y el complejo de Ni(dipic)L²⁻ se forma en poca extensión a pH > 10.

La estabilidad de los complejos ternarios comparada con los complejos binarios es determinada por medio del valor de $\Delta \log K''$ (13):



Como podemos ver se aprecia la mayor estabilidad del complejo ternario para el sistema con ácido ftálico en los otros casos, el valor de $\Delta \log K''$ es negativo, lo que indica que para estos sistemas los complejos binarios son más estables que los complejos ternarios

5. CONCLUSIONES

El análisis de los datos potenciométricos de los sistemas Ni(II) - ácido dipicolínico - ligandos bidentados indica la formación de las especies Ni(dipic)L²⁻, Ni(dipic)L⁻ y Ni(dipic)L(OH)³⁻. Sólo en el caso del sistema ternario Ni(II) - ácido dipicolínico - ácido salicílico los complejos Ni(dipic)HL⁻ y Ni(dipic)L²⁻ fueron detectados.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación proporcionada por el Decanato de Investigación y Desarrollo, de la Universidad Simón Bolívar. Lino Hernández, Edgar Del Carpio y Alejandro Pérez agradecen la ayudantías académicas otorgadas por la Universidad Simón Bolívar.

Referencias Bibliográficas

1. MOHAMED M. K., ABEER E., ATTIA J. **J. Chem. Eng. Data** 45: 1108-1111. 2000.
2. SIGEL H., FISHER B. E., PRIJS B. **J. Am. Chem. Soc.** 99: 4489-4496. 1977.
3. KOLTHOFF I.M., STENGER V. A. Volumetric Analysis. vol. II. **Interscience Pub.** Inc. Nueva York. pp 94. 1947.
4. JEFFERY G. H., BASSETT J., MENDHAM J., DENNEY R. C. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th ed., Longman Scientific & Technical, United Kingdom, pp 327. 1989.
5. GRAN G. *Analyst* 77: 661-671. 1952.
6. BIEDERMANN G., SILLÉN L. G. **Ark. Kemi** 5: 425-540. 1953.
7. BRITO F., ARAUJO M.L., LUBES V., D'ASCOLI A., MEDEROS A., GILI P., DOMINGUEZ S., CHINEA E., HERNÁNDEZ-MOLINA R., ARMAS M. T., BARAN E. J. **J. Coord. Chem.** 58(6): 501-512. 2005.
8. SILLÉN L. G., WARNQVIST B. **Ark. Kemi** 31: 315-339. 1969.
9. VELIZ L, MARTÍNEZ J. D, ARAUJO M. L., BRITO F., LUBES G., RODRIGUEZ M, LUBES V. **Avances en Química** 6: 3-11. 2011.
10. ALDERIGHI L., GANS P., IENCO A., PETERS D., SABATINI A., VACCA A. **Coord. Chem. Rev.** 184: 311-318. 1999.
11. MARTELLI A. E., SMITH M., MOTEKAITIS R. J. NIST Critical stability constants of metal complexes database. US Department of Commerce. Gaithersburg, MD, 1993.
12. POWELLI K. J., PETTIT L. D. IUPAC Stability Constants Database, Academic Software, Otley (U.K.). 1997.
13. KHALIL M. M, ATTIA A. E. J. **Chem. Eng. Data** 44: 180-184. 1999.

BIOLOGÍA/BIOLOGY

Adquisición de la resistencia a cromo en *E. coli* DH5α por transformación *in vitro* mediada por plásmidos de *Acinetobacter* sp.

Acquisition of the chromium resistance in *E. coli* DH5α through *in vitro* transformation mediated by *Acinetobacter* sp plasmids

125

Jesús Pérez, Doris Reyes, Arnaldo Armado y Oscar Valbuena
(Valencia, Venezuela)

QUÍMICA/ CHEMISTRY

Formación de complejos ternarios entre el sistema Niquel(II)-Ácido Dipicolínico y algunos ligandos bidentados

Ternary complexes formation between the Nickel(II)-Dipicolinic acid system and some bidentate ligands

134

Isaac Barrera, Mary Lorena Araujo, Felipe Brito, Alejandro Pérez, Lino Hernández, Edgar Del Carpio y Vito Lubes
(Caracas, Venezuela)

Especiación de metales en sedimentos del río Cuchivero, Venezuela

Speciation of heavy metals in sediments of the Cuchivero River, Venezuela

142

Aristide Márquez, Gregorio Martínez, Julio Figuera, William Senior, Antonio Benítez, Ángel González

(Sucre, Venezuela)

Authentication of the protected designation of origin “Kaki Ribera del Xúquer” from its mineral profile

Autenticación de la denominación de origen protegida “Kaki Ribera del Xúquer” a partir de su perfil mineral

153

Alba Mir-Marqués, Maria Luisa Cervera, Miguel de la Guardia
(Valencia, Spain)