

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA
Y ANALISIS QUIMICO APLICADO

FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE GRANADA

Director: R. GARCÍA-VILLANOVA

COMPLEJOS METALICOS FLUORESCENTES
CON DIACETILDIISONICOTIN HIDRAZONA (dDIH).

II.—ESTUDIO DEL COMPLEJO Sn(IV)-dDIH

por

R. J. GARCÍA-VILLANOVA y R. GARCÍA-VILLANOVA

RESUMEN

Sn(IV) da lugar a un complejo con diacetildiisonicotin hidrazona (dDIH) sintetizada por nosotros. El complejo soluble, de color amarillo en medio ácido y alcalino. A pH ácido presenta fluorescencia, cumple la Ley de Lambert-Beer y se han determinado la absortividad molar, la estequiometría y el error fotométrico mínimo, de acuerdo con la gráfica de Ringbom. El complejo dDIH-Sn(IV) cumple la Ley de Lambert-Bouguer-Beer para la fluorescencia. La sensibilidad alcanza a 2 ppb de Sn(IV).

SUMMARY

A spectrophotometric and spectrofluorometric study of diacetildiisonicotin hydrazone (dDIH)-Sn(IV) complex has been realized. The reagent dDIH was formerly reported by us. It is soluble in water, and yellow, in acid and basic media. At acid pH is fluorescent, obeies Beer's law and molar absorptivity, stoichiometry and minimum photometric error according to Ringbom are described. dDIH-Sn(IV) complex also obeies Beer's law for the fluorescence, in which a 2 ppb in Sn(IV) sensitivity is attained.

INTRODUCCION

Al estudiar el complejo de Sn(IV) con diacetildiisonicotin hidrazona (dDIH) obtenido por nosotros por condensación del diacetilo con isoniácida (1) se pudo poner de manifiesto la fluorescencia de dicho complejo de modo similar al complejo de Y(III)-dDIH ya descrito (2). De igual modo, ha podido ser estudiado espectrofotométricamente gracias a que el catión Sn(IV) forma con dDIH un complejo soluble en medio alcalino y en medio ácido de color amarillo en ambos casos, siendo este último fluorescente. Ello justifica el estudio que se ha realizado en este sentido para la valoración espectrofluorimétrica de este catión y otras posibilidades analíticas (3).

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Espectrofotómetro UV-Vis Hitachi-Perkin Elmer, mod. 124 con registro gráfico mod. 165.

Espectrofluorímetro Hitachi-Perkin Elmer, mod. 204 con registro gráfico mod. 165.

Potenciómetro Radiometer, mod. pH-Metter 26, con electrodo de vidrio tipo G 202 C y calomelanos tipo K 401.

Reactivos

$\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ "Merck" (R. A.).

Isoniacida "Sigma".

Diacetilo "Merck" para síntesis 98 %.

Los demás reactivos utilizados eran de pureza analítica.

ESTUDIO ESPECTROFOTOMETRICO

Preparación y valoración de las disoluciones de Sn(IV)

Se partió para ello de $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en medio clorhídrico y oxidación de la sal estannosa a Sn(IV) con la ayuda de H_2O_2 . La valoración se practicó con disolución de MnO_4K $2,5\cdot 10^{-2}$ M previa reducción con Zn metálico en caliente.

De igual modo se preparó la disolución a partir de estannato con la ayuda de disoluciones de NaOH y peróxido de hidrógeno y valoración permanganimétrica posterior en medio ácido.

La disolución de estannato ha sido empleada a lo largo de este trabajo en medio ácido, para lo cual se agregó siempre sobre la disolución ácida de dDIH.

Espectros

A diferentes valores de pH y en exceso de dDIH fueron registrados los espectros de absorción visible del complejo o complejos formados. La figura 1 corresponde a los obtenidos a valores de pH 1,7 y 10 por ser los de mayor absorbancia en los medios ácido y alcalino respectivamente.

También fue registrado el espectro de absorción visible del complejo obtenido partiendo de disolución alcalina de Sn(IV). Igualmente se registró el de un complejo obtenido a pH 10 y posteriormente acidificado hasta pH 1,7 el cual se representa en la figura 1.

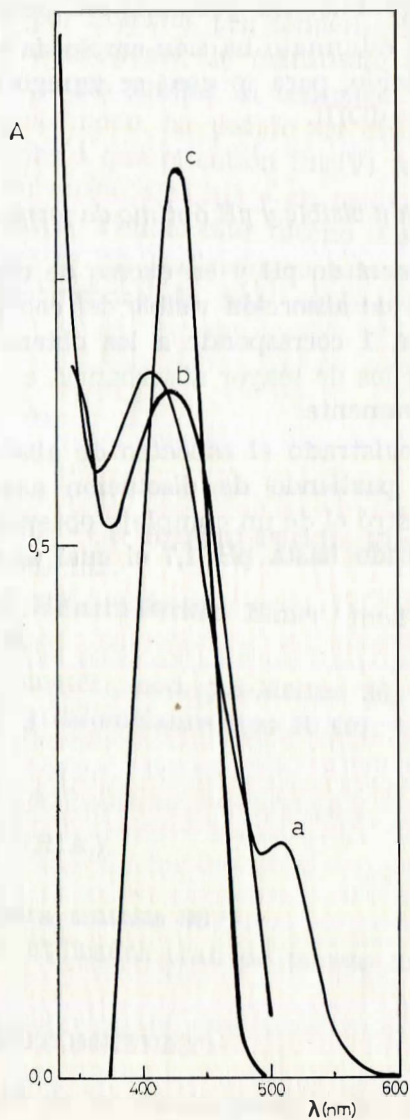


Figura 1.—Espectros de absorción visible del complejo dDIH-Sn(IV). a) pH 1,7; b) pH 10; c) pH 1,7 partiendo de estannato.

El valor del pH óptimo para la formación del complejo se pudo conocer con disoluciones de dDIH y de Sn(IV) $2 \cdot 10^{-3}$ M y 10^{-3} M respectivamente. Los valores de pH se ajustaron desde 1 a 2,2 con intervalos de 0,2 unidades.

En la figura 2 están representados los valores de las absorbancias frente a los de pH.

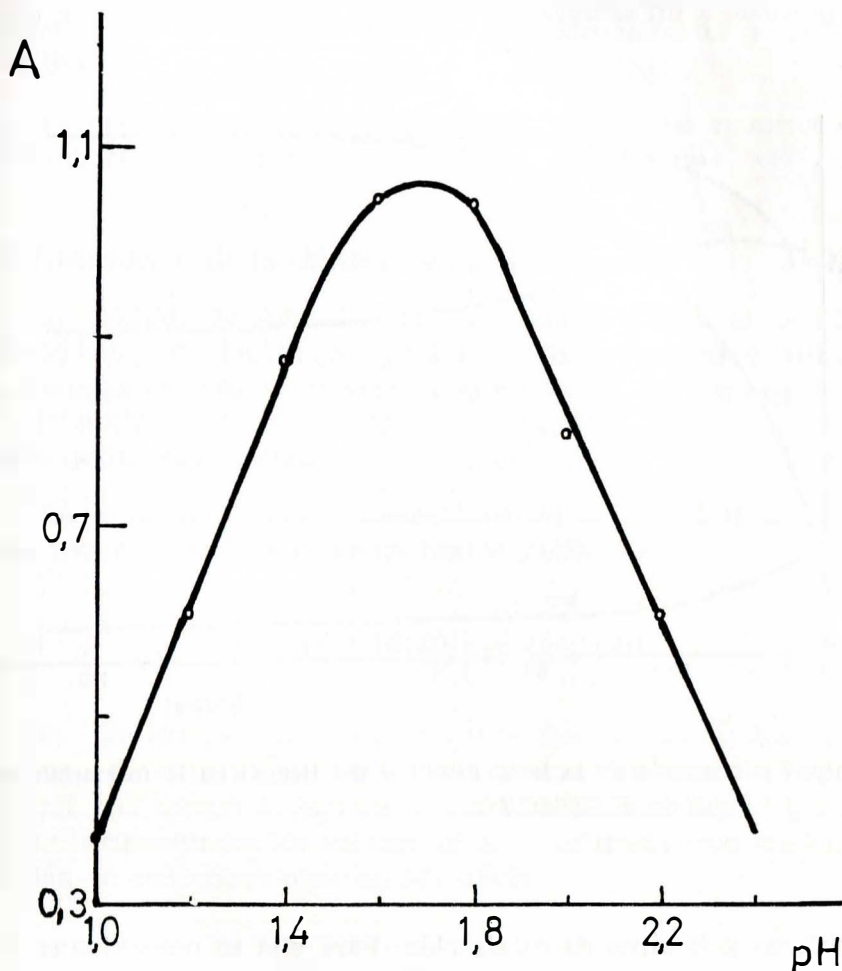


Figura 2.—pH óptimo de formación del complejo dDIH-Sn(IV).

Todas las medidas de la absorbancia del complejo en medio ácido se han realizado a 420 nm de longitud de onda.

Influencia de la temperatura y del tiempo en la formación del complejo

Al ser observado un aumento de la absorbancia en el tiempo se procedió a un estudio del fenómeno. Se ensayaron varias tem-

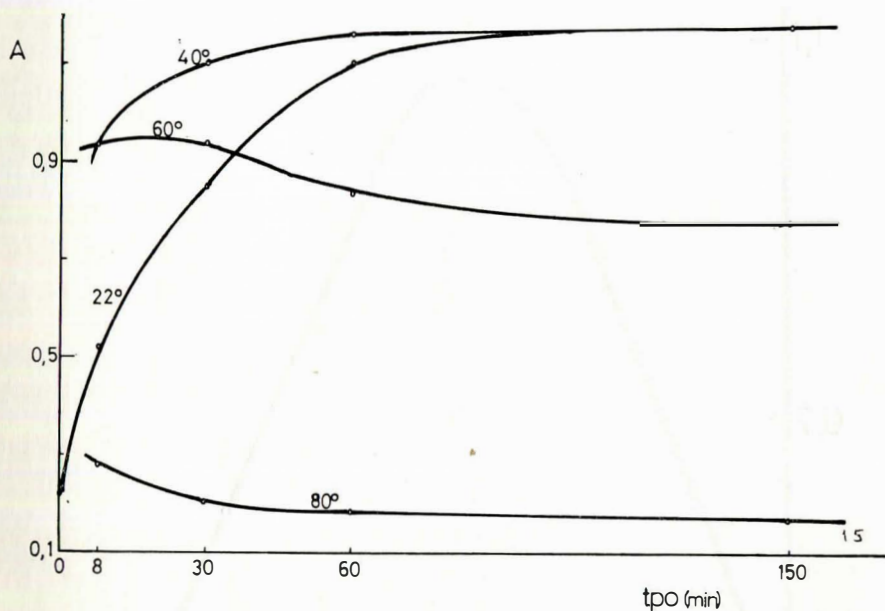


Figura 3.—Influencia de la temperatura y del tiempo en la formación del complejo dDIH-Sn(IV).

peraturas y tiempos de calefacción. Para ello se preparó una disolución a pH 1,7 de dDIH y Sn(IV) $2,5 \cdot 10^{-3}$ M y 10^{-4} M respectivamente. Fracciones separadas de esta disolución se calentaron a reflujo en baño de agua a las temperaturas y tiempos que se indican en la figura 3. En ella se representan los valores de las absorbancias frente al tiempo en minutos.

Características espectrofotométricas

La Ley de Lambert-Beer se cumple para concentraciones de Sn(IV) comprendidas entre $2 \cdot 10^{-5}$ M y 10^{-4} M en disoluciones de dDIH $4 \cdot 10^{-3}$ M y pH 1,7.

El para conocer el error fotométrico mínimo de acuerdo con la representación de Ringbom está comprendido entre 0,7 y 1,6 ppm de Sn(IV).

El valor de la absorptividad molar calculada por el método de los mínimos cuadrados resulta ser $E_{420} = 5.127$ l. mol⁻¹ cm⁻¹.

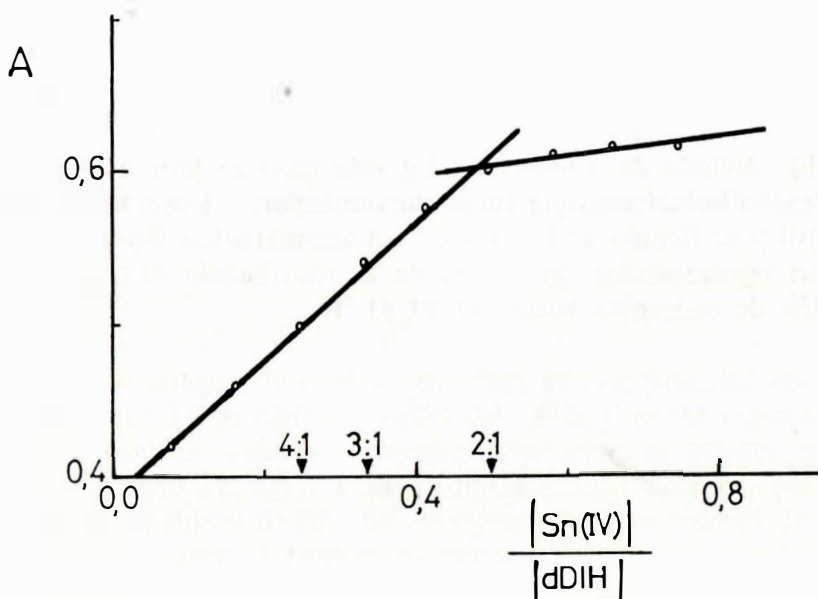
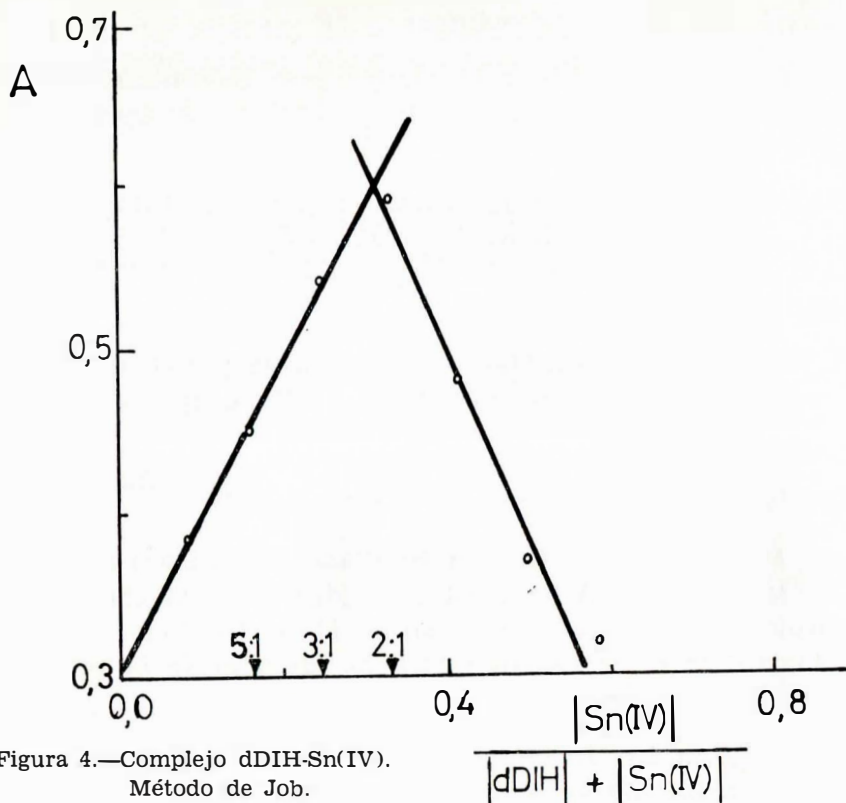
Determinación de la estequiometría del complejo

a) *Método de Job*.—Se han empleado disoluciones de dDIH $2,5 \cdot 10^{-3}$ M y de Sn(IV) de igual molaridad y en las cantidades adecuadas se llevó al volumen final de 50 ml. Las lecturas espectrofotométricas se realizaron tres horas después de la preparación de las disoluciones.

En la figura 4 están representados los valores de la absorbancia frente a las relaciones de concentración

$$[\text{Sn(IV)}]/[\text{dDIH}] + [\text{Sn(IV)}]$$

b) *Método de Yoe-Jones*.—En este caso se han utilizado las mismas disoluciones que en el caso anterior, así como los valores de pH y el tiempo de lectura de las absorbancias. E están representados los valores de la absorbancia frente a la relación de concentraciones Sn(IV) dDIH.



ESTUDIO ESPECTROFLUORIMETRICO

Fue realizado este estudio siempre en exceso de dDIH y no de Sn(IV) para evitar la precipitación del catión.

Espectros de excitación y fluorescencia

Obtenidos al pH de 1,7 confirmado también como óptimo en fluorimetría.

En un principio fueron registrados sendos espectros de excitación y de fluorescencia de disoluciones de complejo obtenido a partir de Sn(IV) en forma catiónica. Los representados en la figura 6 proceden de la reacción de 5 ml de dDIH $5 \cdot 10^{-3}$ M con otros 5 ml de Sn(IV) 10^{-4} M a pH 1,7 y enrasados a 50 ml. El de fluorescencia se obtuvo excitando a 420 nm.

Posteriormente se obtuvo otra disolución del complejo, poniendo a reaccionar idénticas cantidades al mismo valor de pH y dilución, pero con Sn(IV) en disolución alcalina, es decir, en la forma de estannato. Se verificó el registro del espectro de excitación y de los de fluorescencia, excitando con luz de 420 y 470 nm, respectivamente. Se encuentran representados en la figura 7 (a), (b) y (c).

Determinación de la sensibilidad y Ley de Lambert-Bouguer-Beer

En disoluciones de dDIH $6 \cdot 10^{-6}$ M se pusieron las cantidades de Sn(IV) que se indican en la figura 8. Ajustado el pH a 1,7 y tras borbotear corriente de N_2 se midieron las intensidades relativas de fluorescencia a las tres horas con sensibilidad 10×10 . En la figura 8 se representan los valores de la intensidad relativa de fluoeres

Puede concluirse que la sensibilidad de la reacción está alrededor de 10^{-8} M, es decir, 1-2 ppb.

Para conocer con exactitud el rango de cumplimiento de la Ley de Lambert-Bouguer-Beer se ha partido de disoluciones de dDIH $1,2 \cdot 10^{-5}$ M y de Sn(IV) a las concentraciones que se indican en la figura 9, después de operar con la técnica indicada anteriormente, pero con sensibilidad 9×1 . En dicha figura están representados los valores de I. F. en función de la concentración de catión Sn(IV).

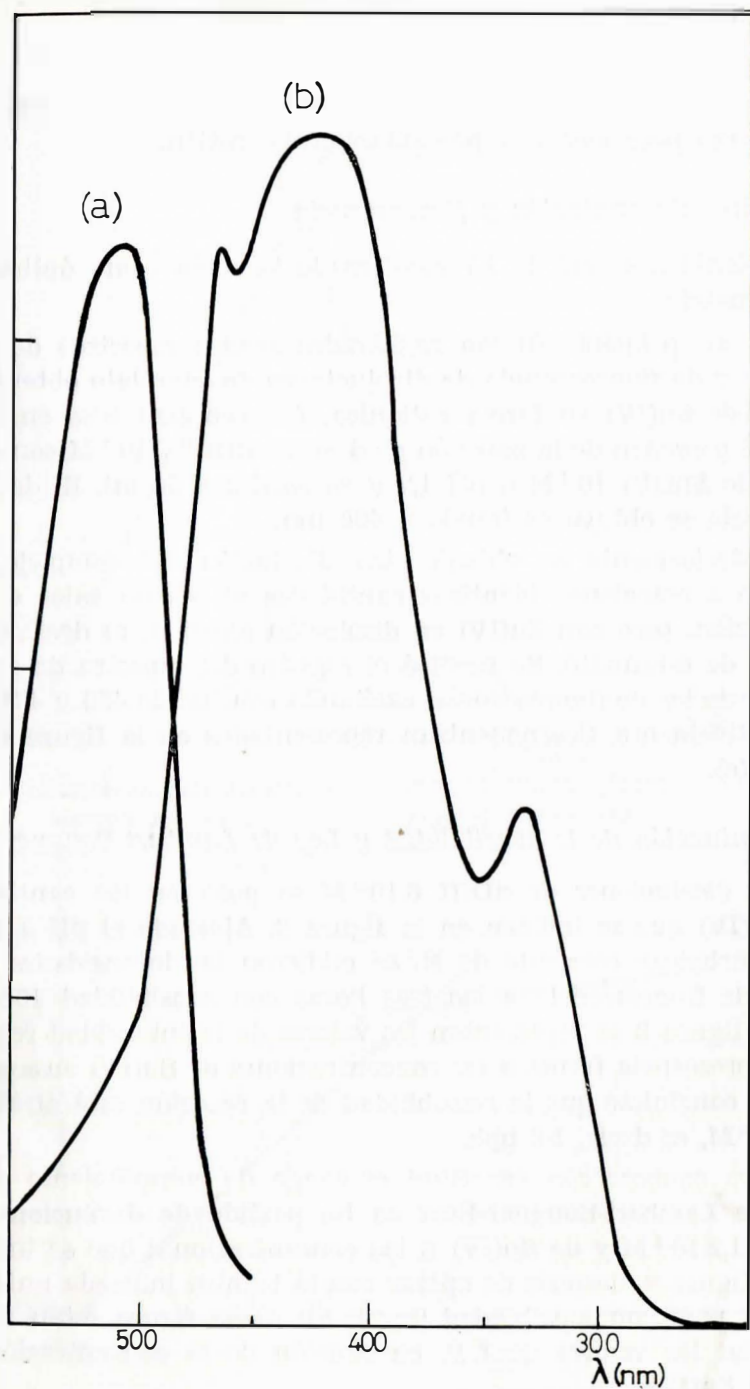


Figura 6.—Espectros de excitación (b) y emisión (a) del complejo dDIH-Sn(IV) a partir de Sn⁴⁺.

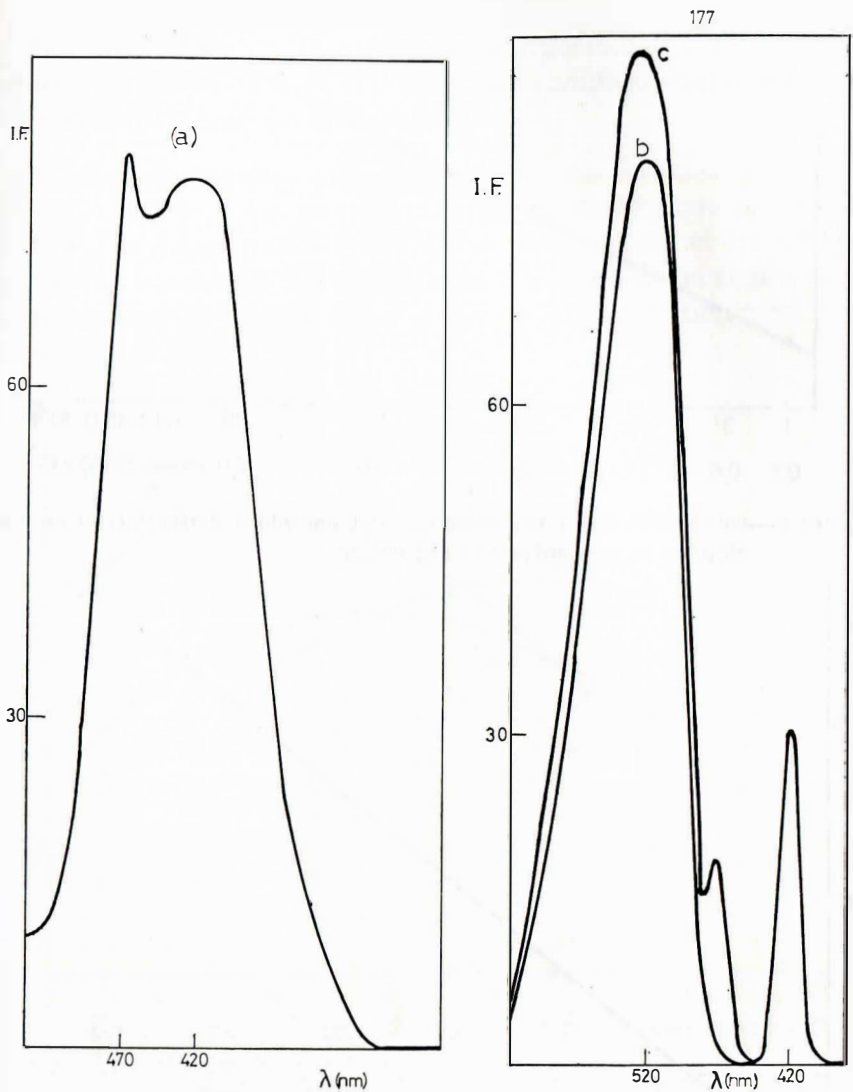


Figura 7 a.—Espectro de excitación SnO_3^- .

Figura 7 b y c.—Espectros de emisión del complejo dDIH-Sn(IV) a partir de SnO_3^- , excitando con luces de 470 (b) y 420 (c) nm, respectivamente.

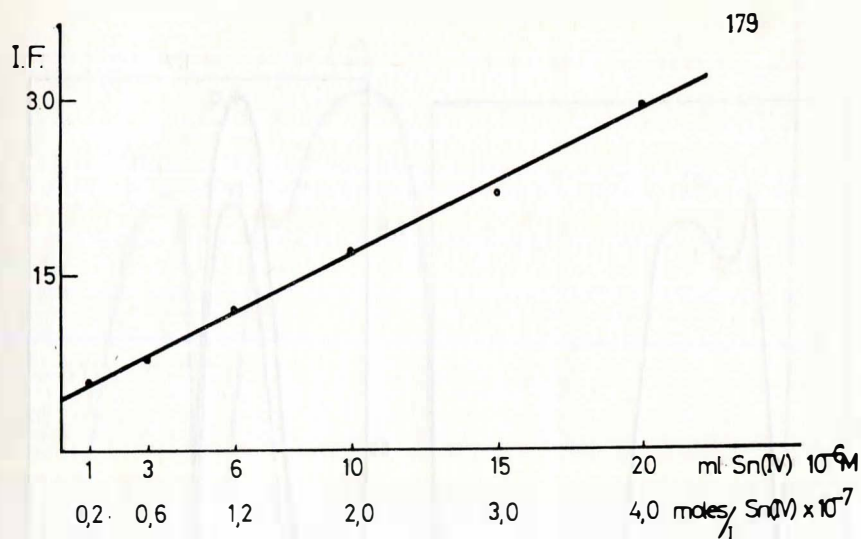


Figura 8.—Intensidad de la fluorescencia del complejo dDIH-Sn(IV) en función de la concentración del catión.

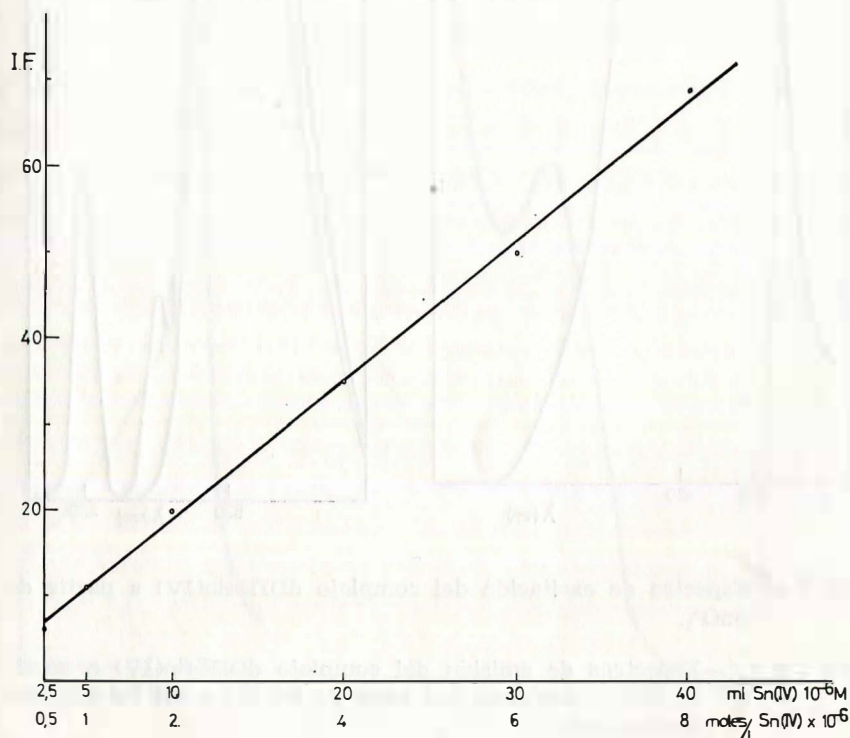


Figura 9.—Cumplimiento de la Ley de Lambert-Bouguer-Beer para la fluorescencia del complejo Sn(IV)-dDIH.

Investigación de la inhibición de la fluorescencia

Las dos causas de inhibición de la fluorescencia del complejo serían: a) exceso de concentración del complejo (autoinhibición) y b) exceso de ligando o de catión.

a) Autoinhibición.—Se prepararon disoluciones de dDIH $1,6 \cdot 10^{-3} M$ frente a las concentraciones de Sn(IV) que se indican en la figura 10, operando en la forma ya indicada, en los tiempos que se han señalado y con sensibilidad 6×1 . En dicha figura están representados los valores de I. F. frente a la concentración del complejo y del tiempo.

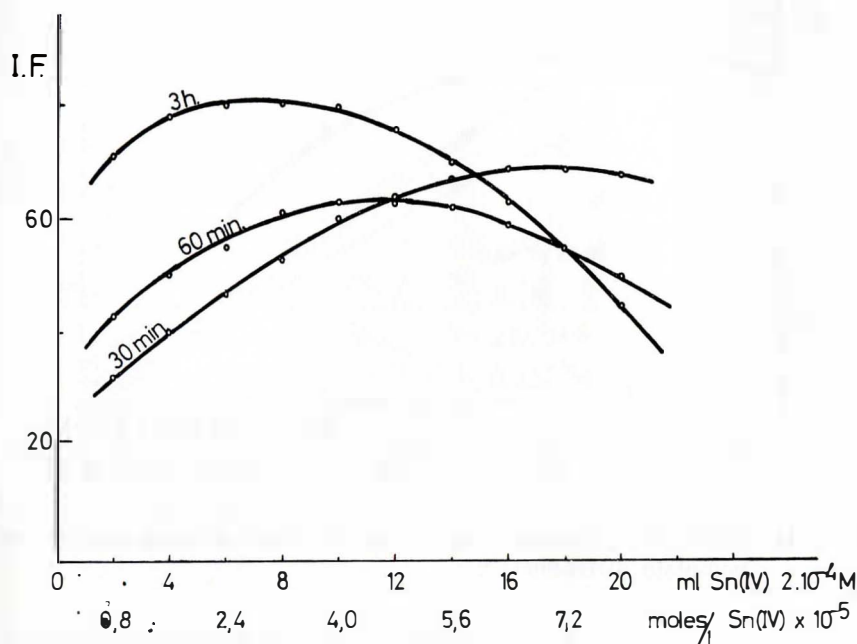


Figura 10.—Autoinhibición producida por aumento de la concentración del complejo dDIH-Sn(IV) con el tiempo.

b) Inhibición por exceso de dDIH:

1) De la experiencia anterior se escogió una concentración de Sn(IV) que estuviese próxima a la zona de autoinhibición, y con

ella se ensayaron varias concentraciones de dDIH para investigar la posible inhibición del reactivo.

Para concentraciones de Sn(IV) $2,4 \cdot 10^{-5}$ M se ensayaron las concentraciones de dDIH que se indican en la figura 11. Después de operar como se ha indicado se realizaron las lecturas de I. F. con sensibilidad 6×1 y a las tres horas. Los resultados se representan gráficamente en la figura 11.

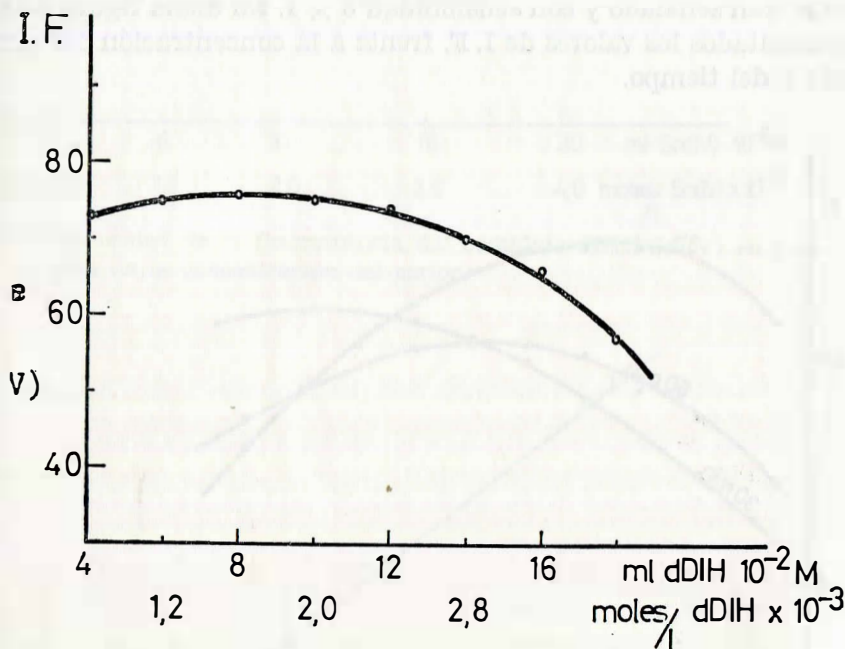


Figura 11.—Inhibición producida por exceso de dDIH en la formación del complejo dDIH-Sn(IV).

2) También fue investigada la posible inhibición por exceso de reactivo en un margen de concentración de complejo lejano de la zona de autoinhibición.

Para su comparación con la gráfica que comprueba el cumplimiento de la Ley de Lambert-Bouguer-Beer, se escogieron cantidades de Sn(IV) comprendidas entre los márgenes de esa misma experiencia.

Las concentraciones de dDIH fueron en todos los casos de 10^{-5} M y los de Sn(IV) las que constan en la figura 12. Se siguió la técnica ya conocida, la lectura de los valores de I. F. a las tres horas y la sensibilidad 10×1 . La figura 12 muestra los resultados de la experiencia realizada.

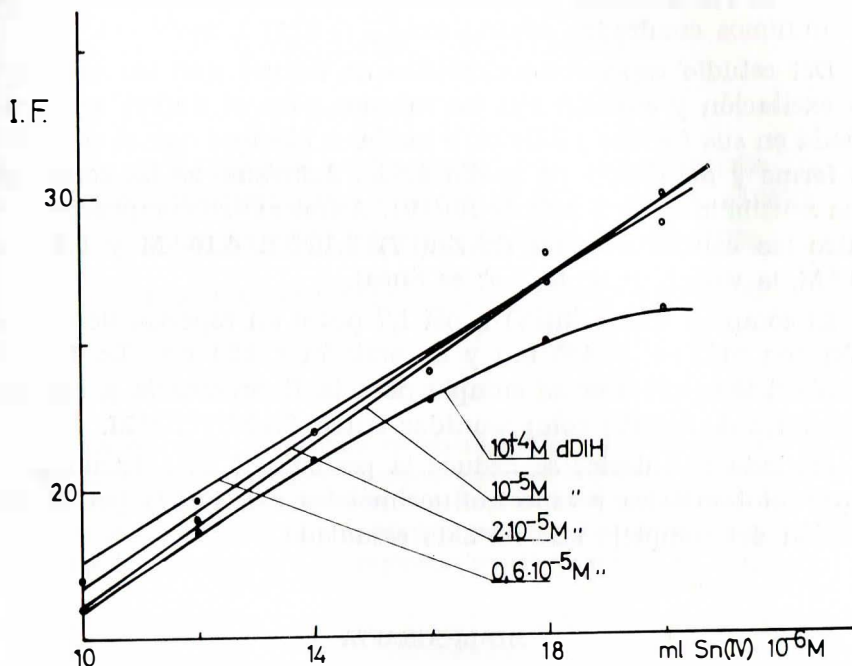


Figura 12.—Efecto del exceso de Sn(IV) en la I.F. a diferentes concentraciones de dDIH.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

dDIH y Sn(IV) dan lugar en su reacción, tanto en medio ácido como alcalino, a un complejo soluble de color amarillo. El espectro de absorción visible presenta una banda de absorción con máximo a 430 nm. A pH ácido se desplaza el máximo a 420 nm y en estas condiciones presenta fluorescencia.

Se concluye que la temperatura de 40°C acelera algo la reacción, aunque muy poco. Sin embargo a mayor temperatura y

tiempo de calefacción se produce mayor destrucción del complejo. Se optó, pues, por la temperatura ambiente y el tiempo de 60 minutos.

El complejo cumple la Ley de Lambert-Beer para concentraciones comprendidas entre $2 \cdot 10^{-5}$ y 10^{-4} M de Sn(IV) y la estequiometría, deducida de los métodos de Job y Yoe-Jones es de 2:1 dDIH-Sn(IV). La absortividad molar calculada por el método de los mínimos cuadrados resulta ser $\epsilon_{420} = 5127 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Del estudio espectrofluorimétrico se deduce que los espectros de excitación y emisión son los mismos para el Sn(IV) según se añada en sus formas catiónica o aniónica siempre que el complejo se forme y mantenga en medio ácido. Asimismo se ha concluido una sensibilidad de 2 ppb de Sn(IV). Asimismo se comprueba que entre las concentraciones de Sn(IV) $2 \cdot 10^{-8}$ a $4 \cdot 10^{-7}$ M y $5 \cdot 10^{-7}$ a 10^{-5} M, la variación de la I. F. es lineal.

El complejo dDIH-Sn(IV) a pH 1,7 posee un espectro de excitación con máximo a 420 nm y de emisión a 520 nm. La Ley de Lambert-Bouguer-Beer se cumple para la fluorescencia a concentraciones de Sn(IV) comprendidas entre $2 \cdot 10^{-8}$ y 10^{-5} M.

De todo lo anterior se deduce la posibilidad de determinación espectrofotométrica y espectrofluorimétrica del Sn(IV) por la formación del complejo que ha sido estudiado.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—R. J. GARCÍA-VILLANOVA y R. GARCÍA-VILLANOVA: Acta Química Compostelana, 4 (1), 14-22 (1981).
- 2.—R. J. GARCÍA-VILLANOVA y R. GARCÍA-VILLANOVA: Ars Pharmaceutica (en prensa) (1981).
- 3.—R. J. GARCÍA-VILLANOVA: Tesis Doctoral. Universidad de Granada, pág. 159 (1981).