

# TRABAJOS DE COLABORACION

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA DE LA FACULTAD DE  
DE CIENCIAS Y SECCION DE QUIMICA ANALITICA DEL C.S.I.C.  
UNIVERSIDAD DE GRANADA

ESPECTROS Y REACCIONABILIDAD FRENTE A IONES  
INORGANICOS DE LOS COMPUESTOS 2-PIRIDILALDEHIDO-2-  
QUINOLHIDRAZONA, 2-PIRIDILALDEHIDO-2-QUINOLILHIDRA-  
CIDA y 6-METIL-2-PIRIDILALDEHIDO-2-QUINOLILHIDRACIDA

por

F. CAPITAN, F. SALINAS y J. GIMENEZ PLAZA

## INTRODUCCION

La obtención de compuestos originados por condensación de aldehidos e hidrazonas derivadas de N-heterociclos, ha sido abundante en los últimos años (1-8), y se han utilizado en análisis inorgánico como formadores de complejos metálicos tridentados, ya que la agrupación  $R-C-N=N-R'$  es apropiada para este tipo de complejos.

Por el contrario, los compuestos resultantes de la condensación de aldehidos con hidracidas, que presentan la agrupación  $R-CO-NH-N=C-R'$ , han sido muy poco empleados como reactivos analíticos. Solo conocemos un trabajo debido a ПАИК (9) que describe la utilización de la isonicotinil-2-furfurildenehidracida para la determinación espectrofotométrica de  $Cu(II)$ .

Los compuestos obtenidos por nosotros, 2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida y 6-metil-2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida, se comportan como reactivos selectivos y relativamente sensibles de iones.

Los complejos que estos compuestos originan con algunos iones metálicos son, en casi todos los casos, de color rojo-anaranjado, siendo por tanto apropiados para su estudio espectrofotométrico.

## PARTE EXPERIMENTAL

*Productos para las síntesis*

Acido quinaldínico Schuchard para síntesis.

2-piridilaldehido y 6-metil-2-piridilaldehido Aldrich R.A.

Etanol del 99% y ácido sulfúrico Merck R.A.

Hidrato de hidrazina al 80%.

*Disoluciones de los reactivos*

Se disolvieron en concentración de 1 gr/l en mezcla etanol-agua al 50%.

Para la obtención de espectros, se utilizaron disoluciones de reactivos en concentración  $2.10^{-5}M$  en etanol del 99% y en mezcla hidroalcohólica al 50%.

*Disoluciones de cationes*

Se prepararon en concentración de 1 gr/l en agua o en el medio ácido adecuado, a partir de los nitratos correspondientes.

*Otras disoluciones*

ClH 0,1N;  $NH_4OH$  0,1N; NaOH 0,1N;  $NO_3H$  0,1N.

*Aparatos utilizados*

Espectrofotómetro modelo Beckman DB-GT.

pH-metro modelo Radiometer pHM-4c.

Espectrofotómetro Perkin-Elmer 137 "Infracor".

*Preparación del 2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida  
piridilaldehido-2-quinolilhidracida*

El método consiste en la condensación del aldehido correspondiente con la 2-quinolilhidracida, obtenida previamente ésta por el método propuesto por CURTIUS (10) para la obtención de hidracidas.

A partir de ácido quinaldínico, se obtuvo el éster etílico de este ácido y se hizo reaccionar con hidrato de hidrazina al 80%, calen-

tada a ebullición, goteando sobre ella el éster. Precipita, antes de terminar la operación, un sólido blanco cuajoso, que se filtra y se lava con etanol.

La 2-quinolilhidracida así obtenida se disuelve en etanol y se hace reaccionar con 10 ml del aldehído correspondiente disuelto en etanol, calentando a reflujo durante unas tres horas.

Del líquido resultante precipitan unos cristales amarillos, en ambos casos, que se purifican por disoluciones y cristalizaciones sucesivas en benceno.

Los productos obtenidos se identifican por análisis elemental y espectroscopia infrarroja, determinando su punto de fusión y espectros de absorción.

### *2-piridilaldehído-2-quinolilhidracida*

Punto de fusión 149-150°C.

#### *Análisis elemental*

Se determinó el contenido de C, H y N, resultando ser: % C experimental 69,35, teórico 69'5; % H experimental 4'64, frente a 4'34 % teórico, y % N experimental 20'47, siendo el teórico de 20'28 %.

#### *Espectros de absorción*

Se registraron los espectros de absorción en función del pH de disoluciones de reactivo  $2.10^{-5}M$  en etanol-agua al 50% y al 99%. Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas n.º 1, 2 y 3.

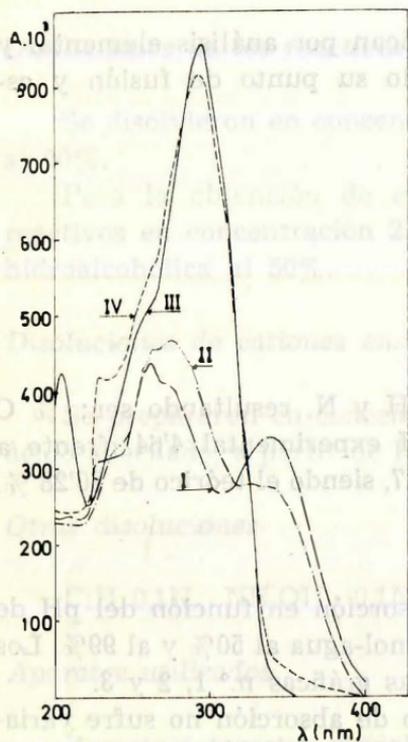
De ellos se deduce que el espectro de absorción no sufre variación apreciable con el pH cuando el reactivo está disuelto en etanol del 99 % (gráf. n.º 3) con máximo de absorción a 295 nm.

En medio hidroalcohólico (gráf. n.º 2 y 3) no se encuentra variación apreciable a partir de pH 3, con máximo de absorción a 295 nm. A valores 340 nm y a 275 nm y un mínimo a 310 nm.

#### *Espectro i.r.*

Se registró el espectro infrarrojo del reactivo en la región de 4000 a  $625\text{ cm}^{-1}$  en disolución sólida de BrK.

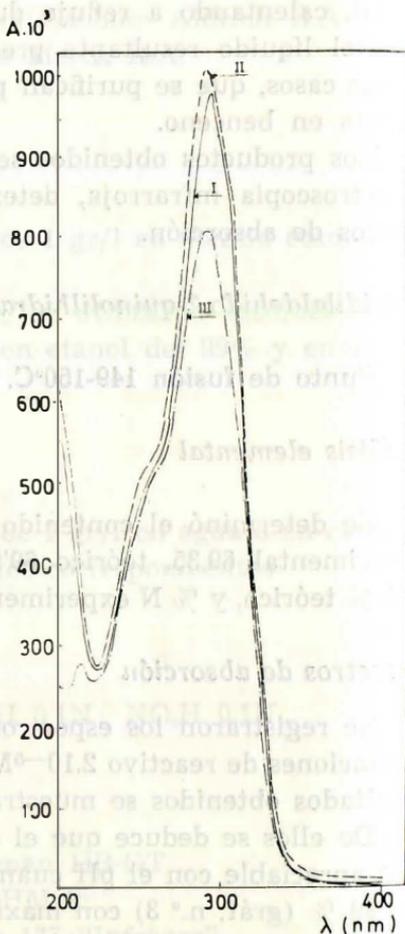
Se representa en la gráfica n.º 4.



GRAFICA NUM. 1

Espectros de absorción en función del pH 2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida (2-PAQH).  $2 \cdot 10^{-5}$ , 50% etanol.

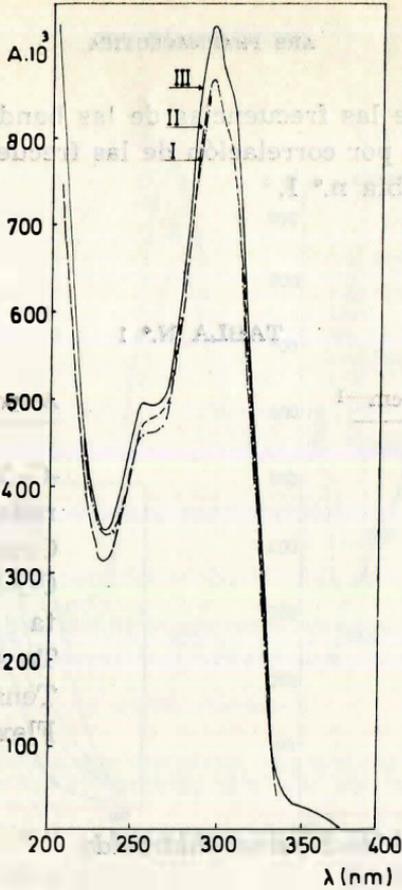
I pH = 2.5; II pH = 3.1; III pH = 4.5; IV pH = 5.3.



GRAFICA NUM. 2

Espectros de absorción en función del pH del 2-PAQH,  $2 \cdot 10^{-5}$ , 50% etanol.

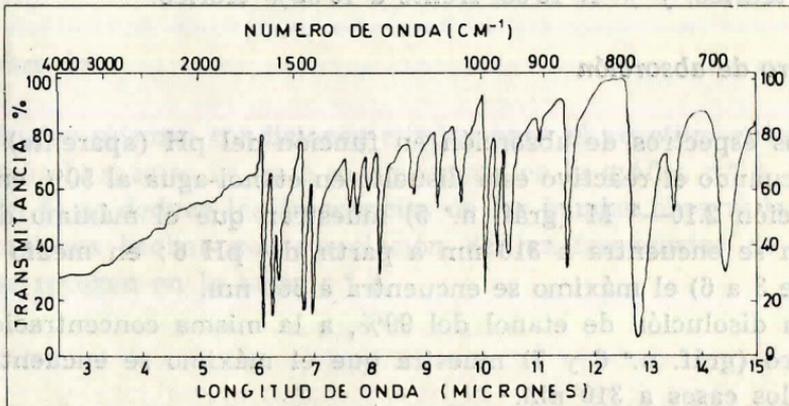
I pH = 7; II pH = 9; III pH = 12.



GRAFICA NUM. 3

Espectros de absorción en función del pH de 2-PAQH.  $2.10^{-5}$  99% etanol.

I pH = 2'5; II pH = 7; III pH = 8'5.



GRAFICA NUM. 4

De él se deduce las frecuencias de las bandas observadas y las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias de grupo, que se recogen en la tabla n.º 1.

TABLA N.º 1

<u>Bandas de absorción, cm<sup>-1</sup></u>	<u>Asignación</u>
1.690	-C- Tensión C=O insaturada o aromática
1.550	Grupo piridínico.
1.500	CO-NH en cadena abierta
1.480	Tensión C=C aromático
1.000	Tensión C-N
870	Flexión N-H, C-H

### *6-metil-2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida*

Punto de fusión 178-179°C.

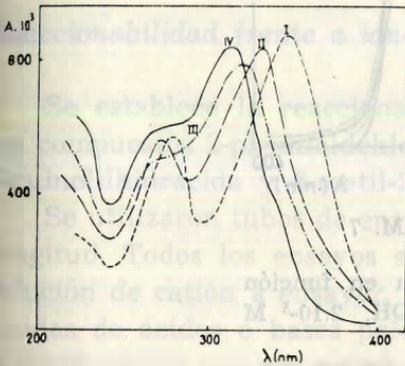
### *Análisis elemental*

Se determinó el contenido de C, H y N, que resultó ser % C experimental 70'8, frente a un 70'34% teórico; % H 5'30 frente a 4'82% teórico, y % N 18'93, frente a 19'32% teórico.

### *Espectro de absorción*

Los espectros de absorción en función del pH (aparente) obtenidos cuando el reactivo está disuelto en etanol-agua al 50% en concentración 2.10—<sup>5</sup> M (gráf. n.º 5) muestran que el máximo de absorción se encuentra a 310 nm a partir del pH 6; en medio ácido (pH de 3 a 6) el máximo se encuentra a 360 nm.

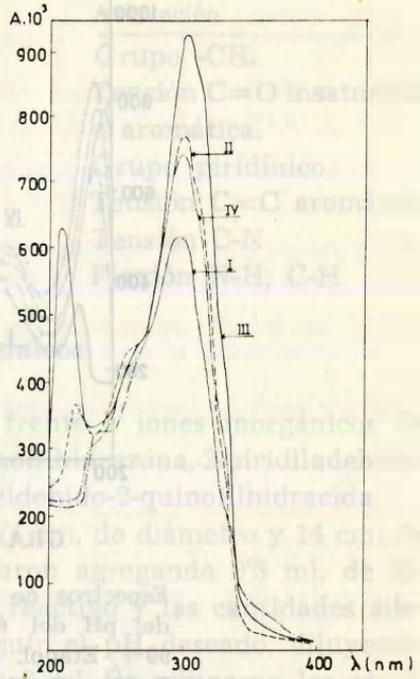
En disolución de etanol del 99%, a la misma concentración, el espectro (gráf. n.º 6 y 7) muestra que el máximo se encuentra en todos los casos a 310 nm.



GRAFICA NUM. 5

Espectro de absorción en función del pH del 6-metil-2-piridilaldehído-2-quinolilhidracida

I pH = 3'5; II pH = 4'3; III pH = 5'15; V pH 7'1; 8; 9'3 y 11.



GRAFICA NUM. 6

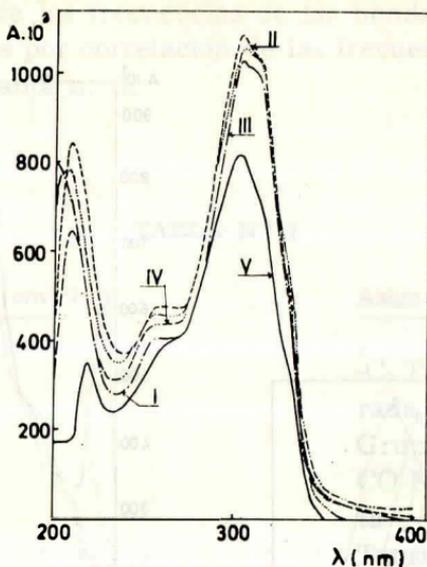
Espectros de absorción del pH 6-M-2-PAQH.  $2 \cdot 10^5$  M 99%. Etanol.

I pH = 2'5; II pH = 3'1; III pH = 4'5; IV pH = 5'1.

### Espectro i.r.

En las mismas condiciones citadas para el reactivo anterior se registró el espectro i.r., que se representa en la gráfica n.º 8.

De él se deduce las frecuencias de las bandas observadas y las asignaciones hechas por correlación de las frecuencias de grupo, que se recogen en la tabla n.º 2.

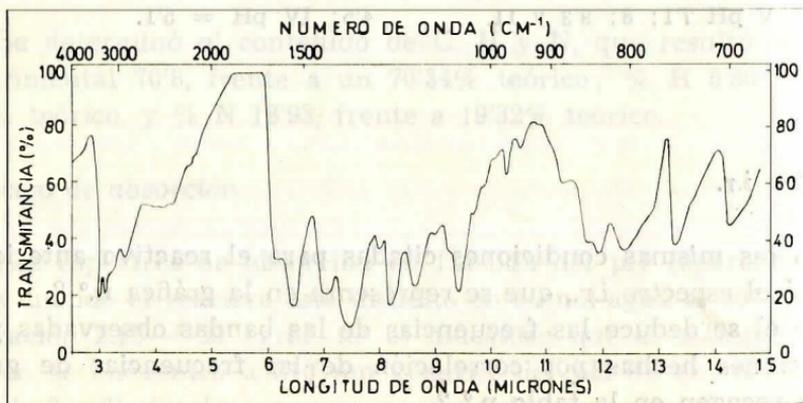


GRAFICA NUM. 7

Espectros de absorción  
del pH del 6-M-2-PAQH.  $2.10^{-5}$  M  
99%. Etanol.

I pH = 7; II pH = 8; III pH = 9;

IV pH



GRAFICA NUM. 8

Espectro infrarrojo de 6-M-2-PAQH.

TABLA N.º 2

Bandas de absorción, cm <sup>-1</sup>	Asignación
2.800 - 3.000	Grupo -CH <sub>3</sub>
1.690	Tensión C=O insaturada o aromática.
1.550	Grupo piridínico.
1.480	Tensión C=C aromático
1.000	Tensión C-N
870	Flexión N-H, C-H

### Reaccionabilidad frente a iones inorgánicos

Se establece la reaccionabilidad frente a iones inorgánicos de los compuestos 2-piridilaldehido-2-quinolilhidrazona, 2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida y 6-metil-2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida.

Se utilizaron tubos de ensayo de 1'4 cm. de diámetro y 14 cm. de longitud. Todos los ensayos se realizaron agregando 0'5 ml. de disolución de catión a ensayar, 1 ml de reactivos de ácidos o bases para conseguir el pH deseado, diluyendo a continuación con agua desionizada a 3 ml. Se comparan los resultados obtenidos con blancos exentos de reactivo.

La sensibilidad de las reacciones observadas se establecieron de la misma forma indicada, pero utilizando disoluciones cada vez más diluidas de cationes, hasta la máxima dilución a la cual la reacción era todavía claramente perceptible.

Los resultados obtenidos se expresan en las tablas n.º 3, 4 y 5.

De ellos se deduce que de los tres reactivos ensayados, es el 6-metil-2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida el que presenta una mayor selectividad, pues solo reacciona visiblemente con 5 de los 45 cationes ensayados, si bien las reacciones resultan ser las menos sensibles.

El aumento de selectividad y la disminución en la sensibilidad de las reacciones respecto al 2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida (que reacciona con 9 iones) es debido a que la introducción del grupo -CH<sub>3</sub> produce un impedimento estérico, que condiciona la capacidad de combinación.

El 2-piridilaldehido-2-quinolilhidrazona ha resultado ser el reactivo menos selectivo y el que produce reacciones más sensibles, destacando las que tienen lugar con Pd(II) y V(V) (1:2.10<sup>6</sup>).

TABLA N.º 3

Catión	pH<3	3 a 5	5 a 7	7 a 9	9 a 11	pH>11
Fe(II)	col roja (1:2.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:3.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:2,5.10 <sup>5</sup> )	—	—	—
Zn(II)	—	—	col naran. (:2.10 <sup>5</sup> )	col naran. (1:3.10 <sup>5</sup> )	pp naran. (1:3.10 <sup>5</sup> )	—
Co(II)	col naran. (1:3.10 <sup>5</sup> )	col naran. (1:3.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:2.10 <sup>6</sup> )	pp rojo (1:10 <sup>5</sup> )	pp rojo (1:10 <sup>5</sup> )	—
Pd(II)	pp rojo (1:2.10 <sup>5</sup> )	pp rojo (1:3.10 <sup>5</sup> )	pp rojo (1:3.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:10 <sup>6</sup> )	col roja (1:5.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:5.10 <sup>5</sup> )
Ni(II)	—	—	col rojo- naranja (1:4.10 <sup>5</sup> )	col rojo- naranja (1:6.10 <sup>5</sup> )	col rojo- naranja (1:5.10 <sup>5</sup> )	col rojo- naranja (1:5.10 <sup>5</sup> )
Cd(II)	—	—	col naran. (1:5.10 <sup>5</sup> )	pp naran. (1:5.10 <sup>5</sup> )	pp naran. (1:5.10 <sup>5</sup> )	pp naran. (1:5.10 <sup>5</sup> )
Cu(II)	(1:2.10 <sup>5</sup> ) col roja	col roja (1:2.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:3.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:10 <sup>6</sup> )	col roja (1:10 <sup>6</sup> )	col roja (1:10 <sup>6</sup> )
Pb(II)	—	col naran. (1:5.10 <sup>4</sup> )	col naran. (1:7,5.10 <sup>4</sup> )	col naran. (1:5.10 <sup>4</sup> )	—	—
Hg(II)	—	—	—	pp. naran. (1:8.10 <sup>4</sup> )	pp naran. (1:6.10 <sup>4</sup> )	pp naran. (1:6.10 <sup>4</sup> )
V(V)	—	col roja (1:2.10 <sup>6</sup> )	col roja 1:10 <sup>6</sup> )	—	—	—
Tl(III)	—	—	col naran. (1:5.10 <sup>4</sup> )	col naran (1:10 <sup>5</sup> )	col naran. (1:10 <sup>5</sup> )	—

Reaccionabilidad del 2-piridilaldehido-2-quinolilhitrazona.

TABLA N.º 4

Catión.	pH<3	3 a 5	5 a 7	7 a 9	9 a 11	pH>11
Ni(II)	—	—	—	col roja (1:10 <sup>5</sup> )	col roja (1:10 <sup>5</sup> )	col roja (1:10 <sup>5</sup> )
Co(II)	—	—	col amar. (1:10 <sup>5</sup> )	col roja (1:5.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:5.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:5.10 <sup>5</sup> )
Fe(II)	—	col naran. (1:10 <sup>5</sup> )	col naran. (1:10 <sup>5</sup> )	col naran. (1:10 <sup>5</sup> )	—	—
Pd(II)	pp. rojo (1:2.10 <sup>5</sup> )	pp. rojo (1:2.10 <sup>5</sup> )	pp. rojo (1:2.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:6,5.10 <sup>5</sup> )	col roja (1:5.10 <sup>5</sup> )	—
Cu(II)	—	—	col naran. (1:10 <sup>6</sup> )	c (1:10 <sup>5</sup> )	—	—
Al(III)	—	col amar.- versosa (1:3.10 <sup>4</sup> )	col rosa (1)	—	—	—
Ag(I)	—	—	Pdo. amar. (1:3.10 <sup>4</sup> )	—	—	—
Hg(I)	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )
Hg(II)	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )	pp amar. (1:10 <sup>4</sup> )

## Reaccionalibilidad del 2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida.

TABLA N.º 5

Cation	pH < 3	3 a 5	5 a 7	7 a 9	9 a 11	pH > 11
Ag(I)	—	—	—	col. naran. col. amar.	—	—
Hg(II)	—	—	—	(1:2.10 <sup>4</sup> ) 1:3.10 <sup>4</sup> )	—	—
Cd(II)	—	col. amar. (1:2.10 <sup>4</sup> )	col. amar. (1:2.10 <sup>4</sup> )	—	—	—
Pd(II)	pp. rojo (1:5.10 <sup>4</sup> )	col. naran. (1:10 <sup>5</sup> )	col. roja (1:2,5.10 <sup>5</sup> )	col. roja col. roja (1:2.10 <sup>5</sup> ) (1:3.10 <sup>5</sup> )	col. roja (1:5.10 <sup>4</sup> )	—
Cu(II)	col. roja 1:10 <sup>5</sup> )	col. roja (1:10 <sup>5</sup> )	col. roja 1:2.10 <sup>5</sup> )	(1:2.10 <sup>5</sup> ) (1:3.10 <sup>5</sup> )	col. roja	—
Reaccionabilidad del 6-metil-2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida.						

## RESUMEN

Se obtienen dos nuevos reactivos, 2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida y 6-metil-2-piridilaldehido-2-quinolilhidracida, de fusión, espectro

Se estudia la reaccionabilidad de ambos, así como con la del 2-piridilaldehido-2-quinolilhidrazona.

## SUMMARY

Two new reagents have been synthesized pyridine-2-aldehyde-2-quinolyldiacid and 6-methylpyridine-2-aldehyde-2-quinolyldiacid, and their melting points as well as the infrared and ultraviolet spectra have been determined.

The reactionability of both of them has been studied as well as that of pyridine-2-aldehyde-2-quinolyldiacid.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—F. LIONS y KENNETH V. MARTIN, J. Am. Chem. Soc. 79, 2733-8 (1957).
- 2.—F. LIONS y H. A. GOODWIN, J. Am. Chem. Soc. 81, 6415-22 (1959).
- 3.—F. LIONS y J. F. GELDARD, Inorg. Chem. 2, 270
- 4.—F. LIONS, B. CHISWELL y M. L. TOMLINSON, Inorg. Chem. 3 (4), 492-8 (1964).
- 5.—Idem. 490
- 6.—B. CHISWELL, J. F. GELDARD, A. P. PHILLIP y F. LIONS, Inorg. Chem. 3, 1272-7, (1964).
- 7.—J. F. GELDARD y F. LIONS, J. Am. Chem. Soc. 84, 2262-3 (1962).
- 8.—J. E. GOING y C. S. SYKORA, Anal. Chim. Acta. 70, 127-32 (1974).
- 9.—N. H. PAIK y Y. S. CHOI, Yakkak Hoeji. 9 (1-2) 18-22 (1965).
- 10.—Organic Reactions. Ba  
III, pag. 366-9. John Wiley & Sons Inc. New York. 3.ª edición, 1949.