



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE ALGUNOS ACIDOS PIRIDIN-MONOCARBOXILICOS Y SUS COMPLEJOS DE PLATA Y COBRE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A N
MARIA GUADALUPE MONTIEL MARES
MARIA GUADALUPE VELASCO RODRIGUEZ
MEXICO, D. F. 1980

M-42471



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE: GUILLERMO JAMES MOLINA

V O C A L : JORGE A. HARO CASTELLANOS

SECRETARIO: MA. DEL CARMEN OLMOS . PEREZ

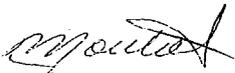
1er. SUPLENTE: JAIME ESQUIVEL H.

2do. SUPLENTE: JAVIER A. MANRIQUEZ GONZALEZ

Sitio donde se desarrollo el tema:

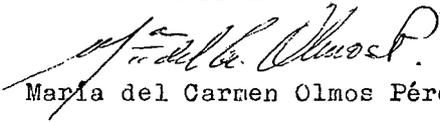
Departamento de Química Experimental y Aplicada

SUSTENTANTES


María Guadalupe Montiel Mares


María Guadalupe Velasco Rodriguez

ASESOR DEL TEMA


María del Carmen Olmos Pérez

A NUESTROS PADRES:

OLGA RODRIGUEZ DE VELASCO

ANA MARES DE MONTIEL

FRANCISCO VELASCO BURGOS

MIGUEL MONTIEL MONTIEL

por su cariño, ejemplo, comprensión y apoyo, que nos -
permite obtener una profesión.

A NUESTROS FAMILIARES

Y

AMIGOS

A MI ABUELITA ELVIRA

Por su compañía y -
confianza.

A MIS HERMANOS:

ANA, JAVIER, LULU, LEO
Y LAIO.

A NUESTROS MAESTROS

Un sincero agradecimiento a:

MA. DEL CARMEN OLMOS

JORGE HARO

JAIMÉ ESQUIVEL

BENJAMÍN RUIZ

Y

GUILLERMO JAMES

por su valiosa cooperación.

I N D I C E .

I. Objetivo.

II. Introducción.

III. Generalidades.

- Piridina.
- Propiedades.
- Reacciones de la Piridina.
- N-Oxido de Piridina.
- Acidos Piridin-Monocarboxílicos.
- Acido 4-Nitropicolínico y Acido 4-Cloropicolínico.
- Complejos de Ag II como Oxidantes.

IV. Métodos de Obtención.

- Síntesis del Acido 4-Nitropicolínico.
- Obtención del Acido 4-Cloropicolínico.
- Métodos de Obtención para los Complejos de los Acidos Piridin-Monocarboxílicos.
- Técnica para la Oxidación de Aminas.

V. Resultados y Observaciones.

- Síntesis de Derivados de los Acidos Piridin-Monocarboxílicos.

- Determinación de Nitrógeno.
- Síntesis de los Complejos de los Acidos Piridin-Monocarboxílicos.
- Datos Espectroscopicos del I. R.
- Espectro de I. R. del Acido 4-Nitropicolínico.
- Espectro de I. R. del 4-Nitropicolinato de Ag II.
- Espectro de I. R. del 4-Nitropicolinato de Cu II.
- Comparación de los Espectros de I. R. para el Acido 4-Cloropicolínico.
- Espectro de I. R. Informado para el Acido 4-Cloropicolínico.
- Espectro de I. R. Encontrado para el Acido 4-Cloropicolínico.
- Oxidación de Aminas.

VI. Conclusiones.

VII. Bibliografía.

O B J E T I V O

O B J E T I V O .

En el presente trabajo se pretende la síntesis de -
algunos derivados del picolinato de Ag II y Cu II, con -
el objeto de utilizarlos como oxidantes selectivos de al
gunas aminas primarias y secundarias.

I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N .

Aquí se informa la síntesis de algunos derivados del ácido picolínico (2-piridin-monocarboxílico), como son el ácido 4-nitropicolínico y el ácido 4-cloropicolínico, a partir de piridina, comprobando la formación de complejos de Ag II y Cu II, así como su poder oxidante frente a aminas siguiendo la técnica informada por Bacon y Hanna (1).

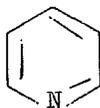
Es bien conocido que los ácidos piridin-monocarboxílicos (picolínico, nicotínico e isonicotínico) forman complejos con iones metálicos de transición, en el caso del ácido picolínico se ha aceptado que sus complejos son simples quelatos con una estructura cuadrado planar y, sin embargo la de los ácidos nicotínico e isonicotínico parecer de polímero (16).

La formación de estos complejos está basada en los reportes de G. A. Barbieri, ya que en ellos utiliza el ácido picolínico como ligando para sintetizar picolinato de Ag II. (2).

GENERALIDADES

G E N E R A L I D A D E S .

Piridina.



La piridina (C_5H_5N) es una amina heterocíclica terciaria que se encuentra en el alquitrán de hulla, junto con las: α (2), β (3) y γ (4) metil-piridinas o picolinas (C_6H_7N), (3). La piridina, las picolinas y los homólogos superiores, como las lutidinas (C_7H_9N) y colidinas -- ($C_9H_{11}N$), que se encuentran en los aceites ligeros y medios de la destilación del alquitrán, se llaman bases piridínicas, (4).

Análoga a la familia del benceno hay una serie de -- compuestos derivados de la piridina, cada tipo de derivado bencénico tiene su imagen en la serie piridínica.

Propiedades.

Las constantes de la piridina son: p.f. $-42^{\circ}C$, p.e. $115.3^{\circ}C$ a una atmósfera de presión; d_4^{25} 0.9780, n_D^{25} -- 1.5073 y $K_b=2.3 \times 10^{-9}$. (4).

La piridina pura es incolora; en solución ácida pre

senta una absorción a 255 $m\mu$, absorbe con facilidad la humedad del aire para dar un azeótropo que corresponde a la fórmula $C_5H_5N \cdot 3H_2O$. (4).

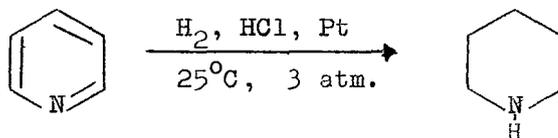
Reacciones de la Piridina.

1. Formación de Sales.

Además de sales, como el clorhidrato (cloruro de piridonio), $C_5H_5N \cdot HCl$, la piridina, como amina terciaria - forma sales cuaternarias de piridonio. (4).

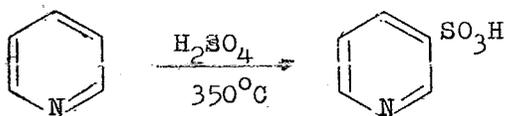
2. Reducción.

La piridina es reducida fácilmente por hidrogenación catalítica (platino en solución ácida o níquel Raney en solución neutra), electrolíticamente o con sodio y alcohol; formandose el derivado saturado hexahidropiridina o piperidina; que es una amina secundaria. (3).

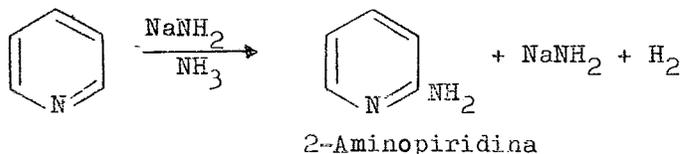


3. Oxidación.

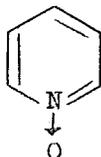
La piridina se oxida a N-óxido de piridina $C_5H_5N O$ por acción del ác. peroxiacético o del ác. peroxibenzoico. (3).



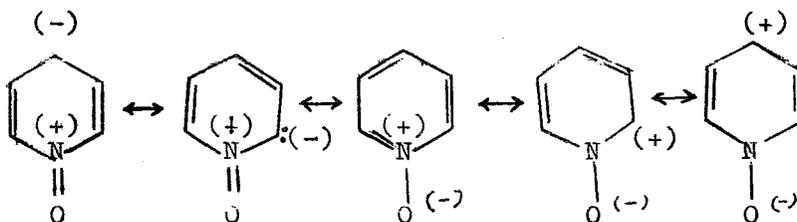
En la sustitución nucleofílica, la piridina también se comporta como un anillo bencénico que contiene grupos atrayentes de electrones. La sustitución en este caso - procede con facilidad en las posiciones 2 y 4. (3).



N-Oxido de Piridina.



Se ha comprobado que el N-oxido de piridina es más susceptible a la sustitución electrofílica, que la piridina; ésto se debe al sistema de resonancia que presenta,- (5).



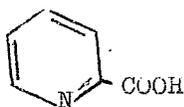
La sustitución ocurre en las posiciones 2 y 4. Hablando en especial de electrófilos, la posición "para" es fuertemente activada por el efecto tautomérico del grupo N-óxido y la reactividad de la posición "orto" está también perceptible; pero se reduce por el efecto inductivo de la función N-óxido, sin embargo para reacciones nucleofílicas la atracción se prefiere en la posición dos. (5).

En experimentos llevados a cabo por Ochiai, (5), se encontró que los N-óxidos de piridina son de-oxigenados lentamente con PCl_3 en cloroformo; siguiendo este método se obtuvieron los productos mostrados en la siguiente tabla:

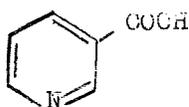
| REACTIVO | PRODUCTO | RENDIMIENTO |
|---------------------------|-------------------|-------------|
| Quinolina-1-Oxido | Quinolina | - |
| Piridina-1-Oxido | Piridina | 48 % |
| 4-Nitropiridina-1-Oxido | 4-Nitropiridina | 79 % |
| 4-Hidroxipiridina-1-Oxido | 4-Hidroxipiridina | 54 % |

Acidos Piridin-Monocarboxílicos.

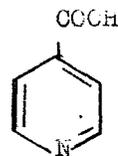
Los compuestos quelatos son aquellos ligantes polidentados cuya estructura permite una combinación de dos o más donantes al mismo ión metálico, los ác. piridin-monocarboxílicos (picolínico, nicotínico e isonicotínico) son considerados como heterociclos quelatos de seis miembros. Estos poseen la misma fórmula condensada, $C_6H_4NO_2$, pero difieren en la posición del grupo carboxílico como se observá a continuación:



Ac. Picolínico



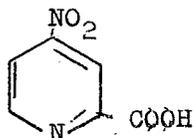
Ac. Nicotínico



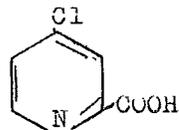
Ac. Isonicotínico

En la literatura han sido informadas las formaciones de complejos de estos acidos con iones metálicos de transición (6); sin embargo no ha sido posible predecir con certeza la estereoquímica de los complejos formados por metales de configuración electrónica d^9 en base a los momentos magnéticos (7).

Acido 4-Nitropicolínico y Acido 4-Cloropicolínico.



Ac. 4-Nitropicolínico

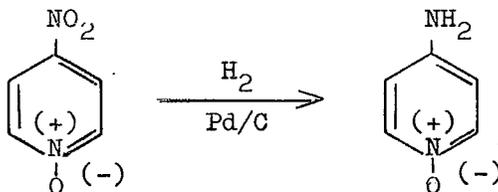


Ac. 4-Cloropicolínico

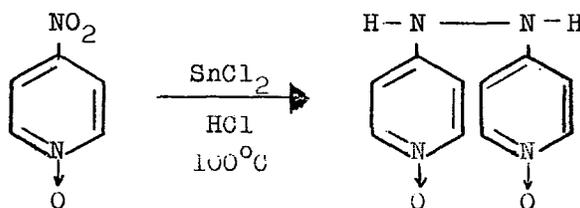
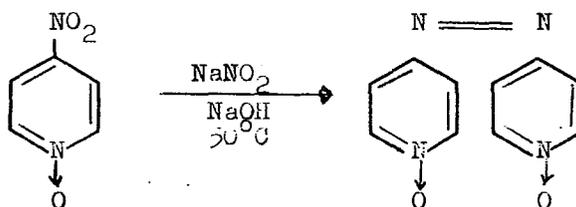
Hasta el momento no han sido informados en la literatura complejos de los derivados del ác. picolínico y éste es debido a varias causas; siendo una de las principales la difícil preparación de los compuestos ligantes, ya que su síntesis requiere de condiciones drásticas.

Particularmente la síntesis del ác. 4-nitropicolínico a partir de piridina requiere el uso de reacciones intermedias como es la formación de N-óxidos, pues la introducción de sustituyentes dentro del anillo de piridina es un problema de gran dificultad.

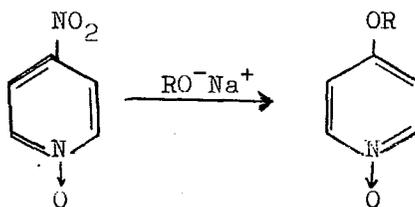
El grupo nitro en la posición cuatro de los N-óxidos de piridina es fácilmente reducible con Pd/C dando la 4-amino-piridina-1-óxido. (5).

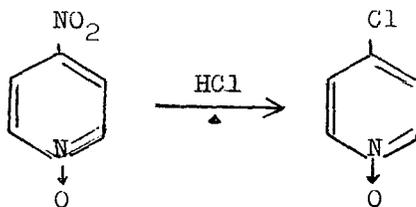


El grupo nitro también tienen una tendencia a pasar por una reducción bimolecular dando lugar a la formación de grupos azo e hidrazo (5).

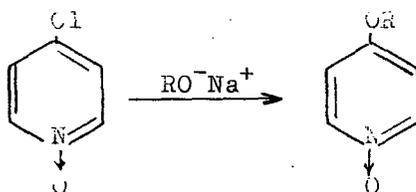


Este grupo nitro a la vez es fácilmente desplazado por agentes nucleofílicos como los alcóxidos, fenóxidos, trifenóxidos y halogenuros, (10).





Los átomos de halógeno en la posición cuatro, también pueden ser reemplazados por nucleófilos. (10).



Complejos de Ag II como Oxidantes.

Previamente se ha encontrado que varios tipos de compuestos orgánicos son oxidados por el picolinato, nicotinato e isonicotinato de Ag II, y que particularmente algunas aminas y alcoholes son vulnerables a éste reactivo, dando lugar a aldehídos o cetonas. (11)

Existen otros métodos para la preparación de aldehídos o cetonas, como el que utiliza AgO como oxidante; pero por lo general las condiciones de reacción en éstos son drásticas y se obtienen bajos rendimientos. (11)

1. Oxidación de Alcoholes.

La oxidación de alcoholes por los complejos de Ag - II de los ác. piridin-monocarboxílicos procede rápidamente en condiciones neutras a temperaturas moderadas (11). La reacción que se lleva a cabo es:



lig = ác. picolínico, ác. nicotínico o ác. isonicotínico

Si se trata de un alcohol secundario, éste es convertido a una cetona, mientras que los alcoholes primarios se transforman en los aldehídos correspondientes.

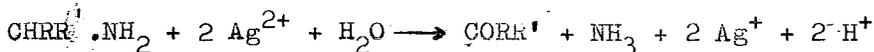
La estructura de los alcoholes tiene influencia en la velocidad de oxidación, a continuación mostramos una tabla en la que se ilustra dicha velocidad, tomando como estandar al etanol (11).

| | |
|-------------------|-----|
| Etanol | 100 |
| 1-Propanol | 83 |
| 2-Propanol | 71 |
| 1-Butanol | 45 |
| 2-Butanol | 32 |
| Alcohol Bencílico | 125 |

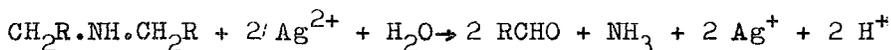
Como podemos observar la velocidad decrece cuando -
aumenta la longitud de la cadena, tanto para alcoholes -
primarios como secundarios; siendo mayor la de los primari
rios que la de los secundarios. (11).

2. Oxidación de Aminas.

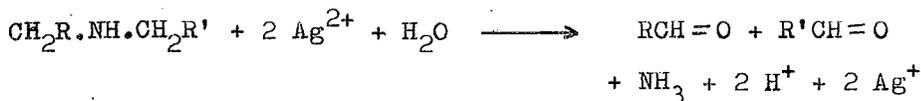
Para que se lleve a cabo la oxidación de aminas prima
riarias y secundarias es necesaria la presencia de un átom
o de hidrógeno en el carbono que sostienen el grupo amin
o. En este tipo de oxidaciones obtenemos el compuesto -
carbonilo correspondiente, como se aprecia en las si --
guientes reacciones. (12).



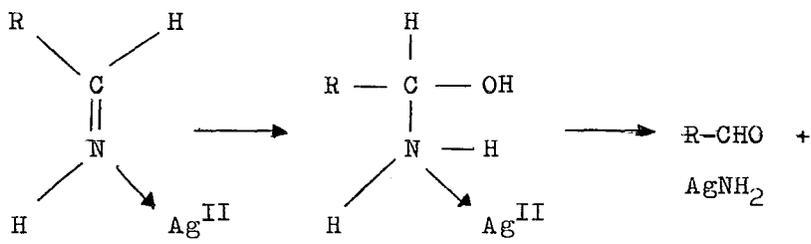
Si se trata de una amina secundaria simétrica tene-
mos:



en el caso de una amina asimétrica:



En algunos casos de aminas secundarias se obtienen-
iminas como intermediarios, los cuales por medio de una-
hidrólisis se obtiene el compuesto carbonílico. (13).

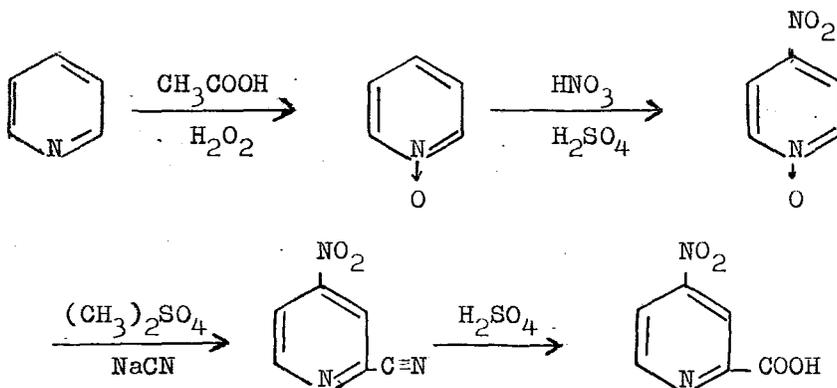


M E T O D O S D E O B T E N C I O N

M E T O D O S D E O B T E N C I O N .

Síntesis del Ácido 4-Nitropicolínico.

La síntesis del ác. 4-nitropicolínico se efectúa a través de los siguientes pasos:



1. Obtención del N-Oxido de Piridina.

A una solución de 40g de piridina en 300 c.c. de ác. acético glacial, se le agregan 50 c.c. de peróxido de hidrógeno al 35%, la mezcla se calienta en baño maría a 70-80°C.

Después de 3 hrs. agregar 35 c.c. de peróxido de hidrógeno y mantenerlo 9 hrs, a la misma temperatura. La mezcla se concentra a 100 ml a vacío, se diluye con 100-ml de agua y se concentra otra vez a vacío tanto como -

sea posible. El residuo se alcaliniza con carbonato de sodio anhidro y después se extrae con 250 ml de cloroformo y se deja reposar. El depósito resultante de carbonato de sodio y acetato de sodio se colecta. El filtrado se seca con sulfato de sodio, el solvente se remueve por destilación y el residuo se destila a vacío. El p.e. del 1-óxido de piridina a 15 mmHg es de 138-40°C, y el rendimiento de un 96%. (5).

2. Obtención del 1-Oxido-4-Nitropiridina.

10 g. de 1-óxido de piridina se disuelven en una mezcla de 30 ml de H_2SO_4 ($\rho = 1.84$) y 12 g. de HNO_3 ($\rho = 1.48$), la solución se calienta 3.5 hrs. a 128-30°C. La mezcla de reacción se vierte sobre hielo y se neutraliza con porciones de carbonato de sodio.

Solamente cuando los cristales de sulfato de sodio empiezan a precipitar la neutralización es interrumpida, los cristales se filtran y lavan con agua fría y se secan. El filtrado es extraído con cloroformo y el extracto concentrado hasta que el producto cristalice, éste se recrystaliza de acetona. El 1-óxido de 4-nitropiridina tiene un p.f. de 159°C, un rendimiento del 72 % y es de color amarillo. (5)

3. Obtención del 2-Ciano-4-Nitropiridina.

Una mezcla de 20 g. de N-óxido-4-nitropiridina y 18 g. de sulgato de dimetilo se colocan en un matraz de 3 bocas equipado con un agitador sellado, un termómetro y un tubo de sílica gel. La mezcla se calienta a 65-70°C durante 2 hrs., al enfriarse la sal cristaliza, se recoge y se disuelve en 50 ml de agua.

El tubo de sílica gel se sustituye por un embudo de adición, una solución de cianuro de sodio, 14.6 g. en 100 ml de agua, se añaden por el embudo a una temperatura de -7 ó -8°C con agitación vigorosa en una corriente lenta de nitrógeno durante 7 hrs.

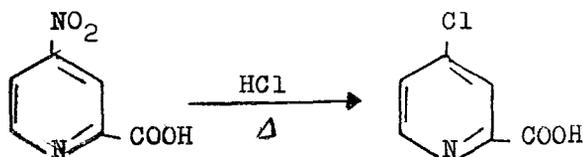
Después de reposar una noche, el precipitado se lava y recristaliza de éter isopropílico. El p.f. del 2-ciano-4-nitropiridina es de 73-4°C y el rendimiento es del 56.9%. (14).

4. Obtención del Ac. 4-Nitropicolínico.

Una solución de 5 g. de 2-ciano-4-nitropiridina en 50 g. de H₂SO₄ al 90 % se calienta a 120°C durante dos hrs. La mezcla se deja una hora a 20-25°C, y la solución resultante se vacía en 100 g. de hielo y se lleva a un pH de 1.6 con carbonato de sodio. Los cristales se separan y recristalizan de acetona, su p.f. es de 154-55°C,-

con un rendimiento del 97.6 %. (14).

Obtención del Ácido 4-Cloropicolínico.



A una solución de 5 g. de ác. 4-nitropicolínico en 50 ml de HCl conc. se le calienta a 100°C durante 2 hrs. La mezcla de reacción se evapora a sequedad a bajas presiones y se neutraliza a un pH de 2 con carbonato de sodio. El precipitado cristalino se recoge y rectifica de metanol-agua. El ác. 4-Cloropicolínico que se obtiene tiene un p.f. de 186-7°C y un rendimiento del 95.3%. (14).

Métodos de Obtención para los Complejos de los Ácidos Piridin-Monocarboxílicos.

En los tres métodos sugeridos para la obtención de estos complejos se usan los mismos reactivos, encontrándose la diferencia entre ellos en las condiciones de reacción, como se observa en la siguiente tabla:

| METODO | TIEMPO DE REACCION | TEMPERATURA | REACTIVOS |
|--------|--------------------|-------------|--|
| 1 | 120-80' | Ambiente | AgNO ₃ 1.36/10 ml H ₂ O Acido 3.0/50 ml H ₂ O K ₂ S ₂ O ₈ 6.0/50 ml H ₂ O |
| 2 | 180' | Ambiente | AgNO ₃ 1.36/10 ml H ₂ O Acido 3.0/50 ml H ₂ O K ₂ S ₂ O ₈ 6.0/50 ml H ₂ O |
| 3 | 20' | Ambiente | AgNO ₃ 1.36/10 ml H ₂ O Acido 3.0/50 ml H ₂ O K ₂ S ₂ O ₈ 6.0/50 ml H ₂ O |

En el método 1, realizado por Banerjee y Ray en 1955 (15), la solución de ácido, la de nitrato de plata y la de persulfato de potasio se mezclan juntas, con agitación constante.

El segundo método reportado por los mismos autores en 1956 (16), consiste en hacer reaccionar primero la solución del ácido con el nitrato de plata, para formar el complejo de Ag I y después se adiciona el persulfato de potasio para oxidar a Ag II, con un rendimiento del 80%.

Este método se encuentra en contradicción con el reportado por los mismos autores en 1957 (17), en donde se propone que en ausencia de persulfato de potasio no existe reacción entre el ácido y el nitrato de plata.

El tercer método reportado por Fowles en 1968 (18), consiste en agregar simultáneamente la solución del ácido y la del nitrato de plata gota a gota sobre la solución de persulfato de potasio con agitación constante, obteniéndose un rendimiento de 83 %. Aquí el tiempo de reacción es menor debido a que el complejo se descompone por la agitación prolongada y la acción de la luz.

Este último método fué el que se utilizó en el presente trabajo.

Para la obtención del complejo de Cu II solo se a -

diciona la solución de nitrato de cobre sobre la del ácido, manteniéndolas en agitación constante durante 20 minutos.

Técnica para la Oxidación de Aminas.

El procedimiento general para la oxidación de aminas primarias y secundarias (12), consiste en la agitación suave del oxidante (0.02 mol) con la amina (0.1 mol) en agua, a 70°C, después el compuesto se filtra y a la solución que contiene el aldehído o cetona se le agrega 2,4-dinitrofenilhidracina, con el objeto de verificar la formación del aldehído o cetona.

RESULTADOS
Y
OBSERVACIONES

| PRODUCTO | CANTIDAD DE REACTIVO | F.F. REF. | P.F. EXP. | REND. |
|------------------------------------|--|---------------------------------|--------------|-------|
| N-Oxido de Piridina (5) | 60 g Piridina 450 ml Ac. Acetico 75 ml Peróxido de Hidrógeno | (P.E.) 138-40°C (15 mmHg) | - | - |
| N-Oxido de 4-Nitropiridina (5) | 70 ml N-Oxido de Piridina 215 ml de H ₂ SO ₄ 86 ml de HNO ₃ | 159°C | 156°C | 5.72% |
| 2-Ciano de 4-Nitropiridina (14) | 7.60 g Sulfato de Dimetilo 4.44 g Cianuro de Sodio | 73-4°C | 73°C | 42.5% |
| Acido 4-Nitropicolínico (14) | 27.6 g H ₂ SO ₄ (90%) 3.1 g Nitrito de Sodio | 154-55°C | 154°C | 36.1% |
| Acido 4-Cloropicolínico (14) | 0.8 g Ac. 4-Nitropicolínico 8.0 ml HCl conc. | 186-87°C | 184-85°C | 79.4% |

Dentro de las observaciones es conveniente mencionar todas las modificaciones a los métodos de síntesis ya reportados con anterioridad.

En la obtención del N-óxido de 4-nitropiridina, la nitración se llevó a cabo con HNO_3 concentrado y H_2SO_4 concentrado, en reflujo durante 12 horas, agregando a intervalos de tiempo más HNO_3 para compensar las pérdidas por vapores nitrosos.

Posteriormente en la neutralización que se hace en esta síntesis, se utilizaron soluciones concentradas desosa. Esto dió como resultado un volúmen muy grande de agua, en la cual el N-óxido de 4-nitropiridina es muy soluble y difícil de extraer con cloroformo; por lo tanto se prefirió realizar la neutralización con carbonato de sodio,

En lo que respecta a la obtención del 2-ciano-4-nitropiridina se agregó un exceso tanto de sulfato de dimetilo como de cianuro de sodio para forzar la reacción al máximo y obtener buenos rendimientos.

Determinación de Nitrógeno. (Método de Dumas).

| COMPUESTO | % DE N ₂ TEORICO | % DE N ₂ EXPERIMENTAL |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Ac. 4-Nitropicolínico | 16.66 | 16.17 |
| Ac. 4-Cloropicolínico | 8.25 | 8.21 |

Nota: El % de N₂ se calculó de acuerdo con la fórmula molecular del compuesto

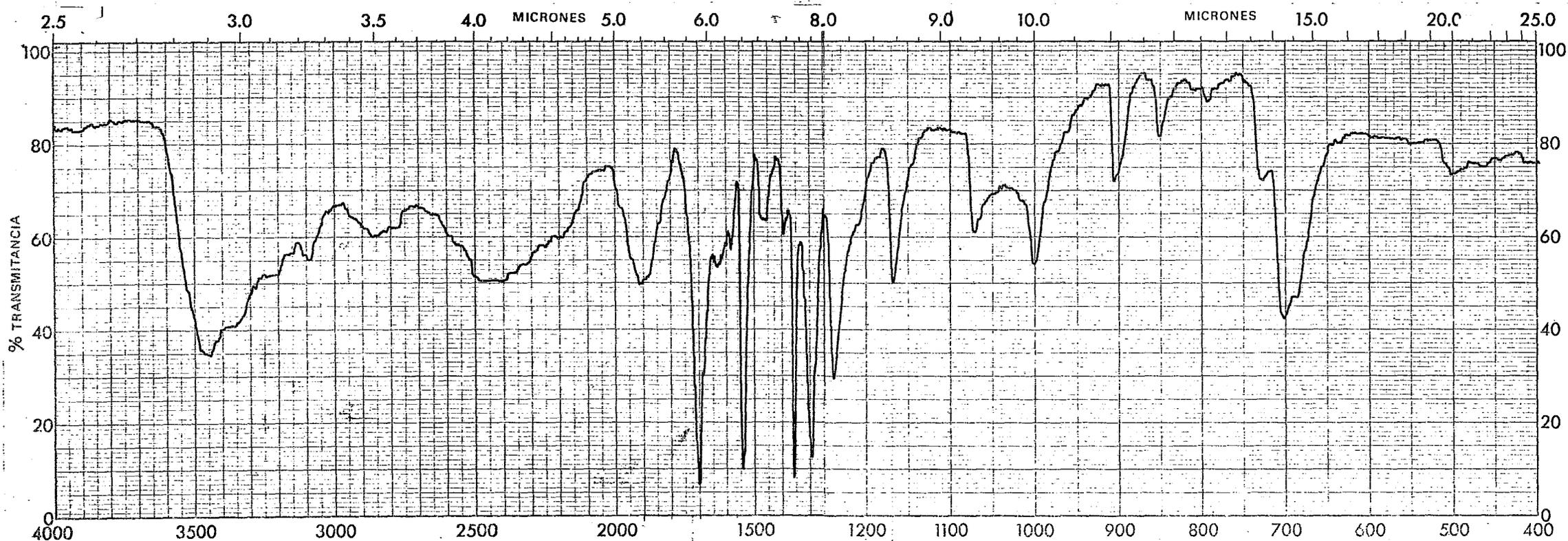
Síntesis de los Complejos de los Ácidos Piridin-Monocarboxílicos.

| COMPLEJOS | CANTIDAD DE REACTIVO | RENDIMIENTO |
|-------------------------------|--|-------------|
| 4-Nitropicolinato de Ag II | 0.8 g de Ac. 4-nitropi colínico 0.42 g de AgNO ₃ 1.8 g de K ₂ S ₂ O ₈ | 80.71 % |
| 4-Nitropicolinato de Cu II | 0.17 g de Ac. 4-Nitro picolínico 0.14 g de Cu(NO ₃) ₂ | 92.43 % |
| 4-Cloropicolinato de Ag II | 0.27 g de Ac. 4-Cloro picolínico 0.16 g de AgNO ₃ 0.60 g de K ₂ S ₂ O ₈ | 71.5 % |

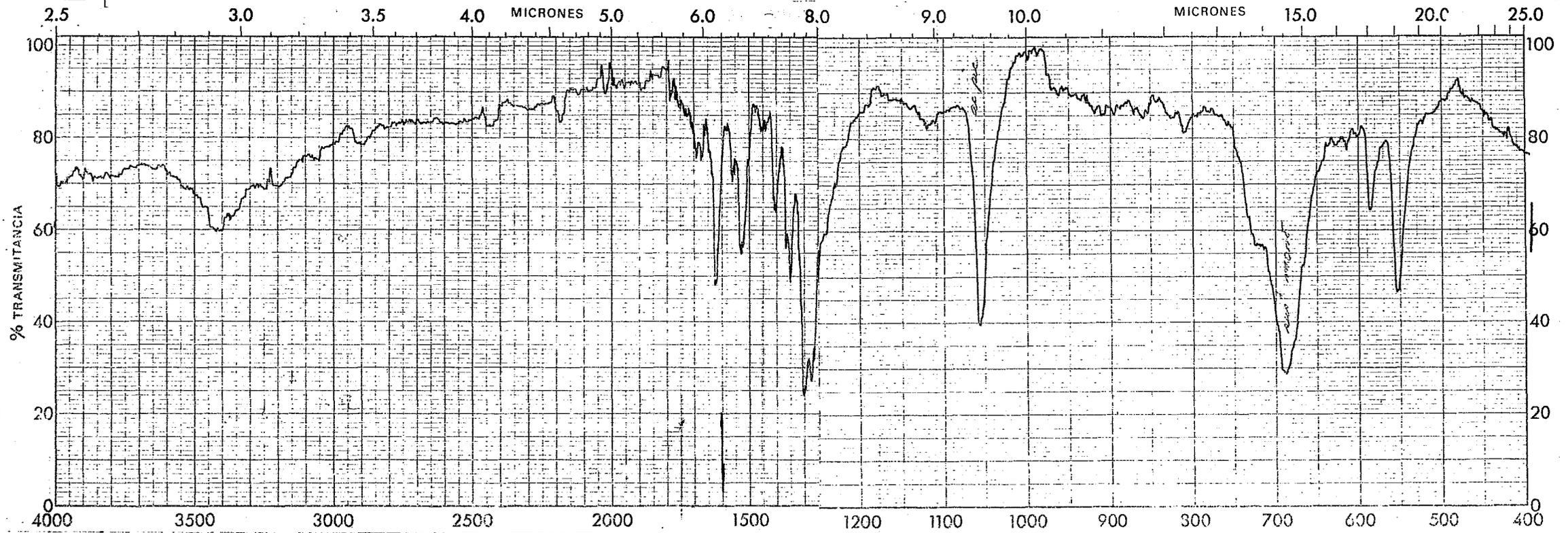
Datos Espectroscópicos del I.R.

| ACIDO 4-NITROPICOLINICO | 4-NITROPICOLI- NATO DE Ag II | 4-NITROPICOLI- NATO DE Cu II | GRUPO FUNCIONAL |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| 3500 (cm ⁻¹) | - | - | OH |
| 1700 | 1630 (cm ⁻¹) | 1650 (cm ⁻¹) | C O |
| 1550 | 1530 | 1550 | C-NO ₂ |
| - | 1400 | 1400 | COO ⁻ |
| 1350 | 1350 | 1350 | C-NO ₂ |
| 1300 | 1300 | - | C-H |
| 1000 | - | - | C-H insat. |
| 900 | - | - | C-H insat. |
| 700 | 690 | 740 | C-H insat. |
| - | 580 | 680 | C-H insat. |
| - | 550 | ƒ | C-H insat. |

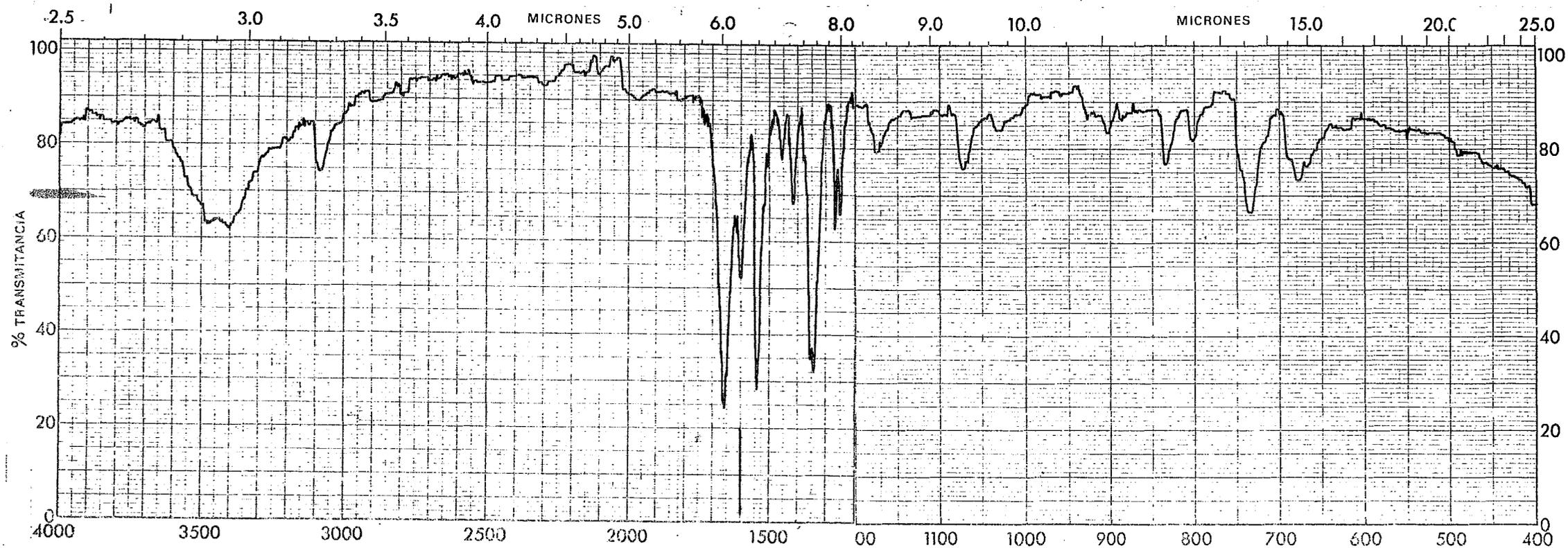
ESPECTRO DE I.R. DEL ACIDO 4-NITROPICOLINICO.



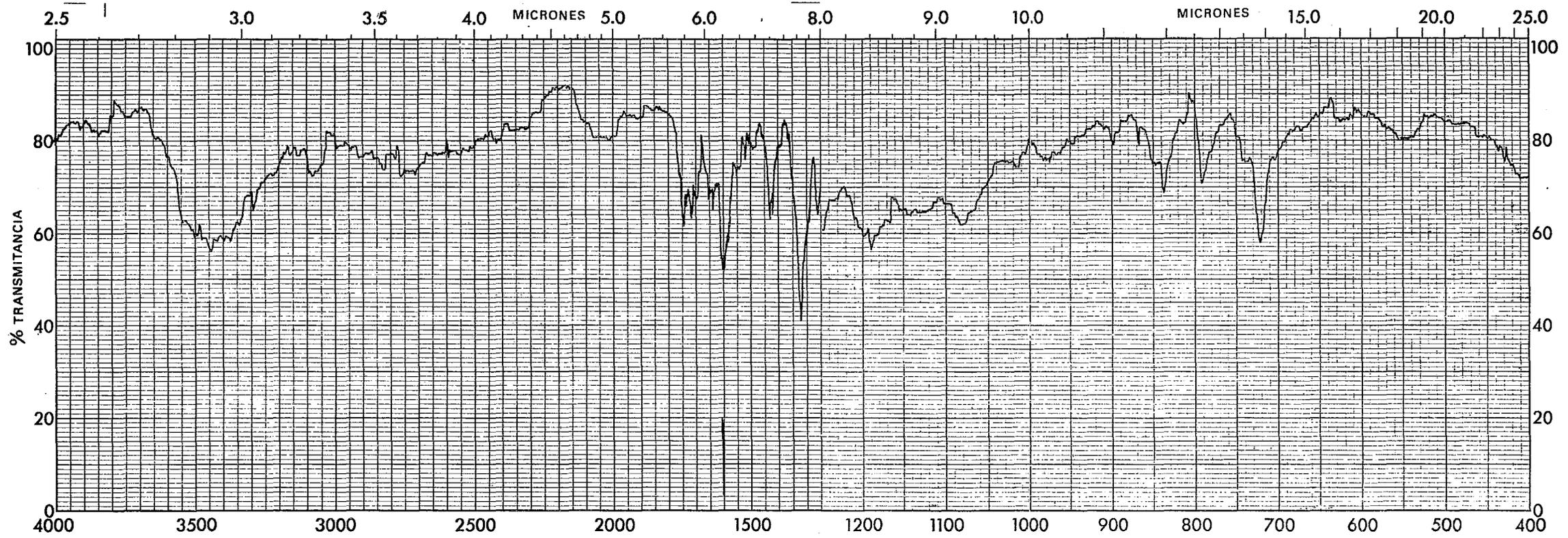
ESPECTRO DE I.R. DEL 4-NITROPICOLINATO DE Ag II



ESPECTRO DE I.R. DEL 4-NITROPICOLINATO DE Cu II

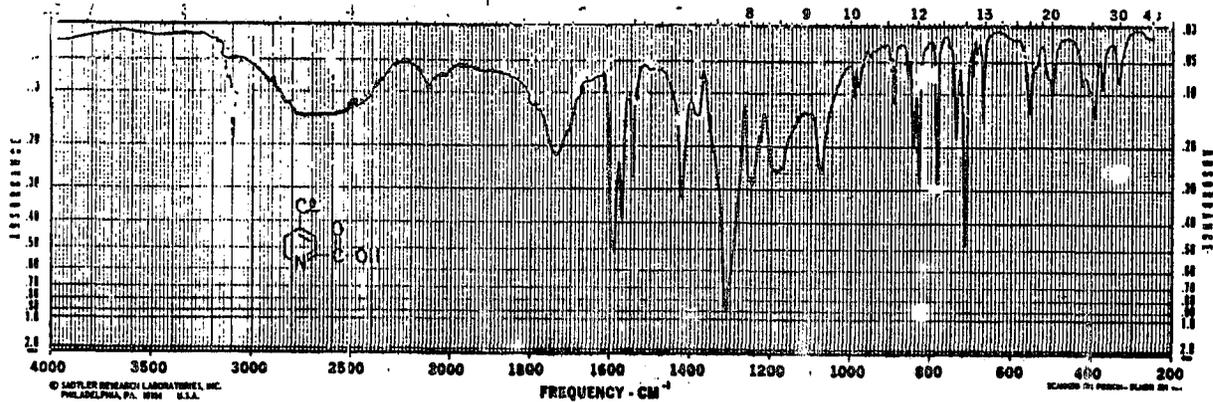


ESPECTRO DE I.R. ENCONTRADO PARA EL ACIDO 4-CLOROPICOLINICO.



Comparación de los Espectros de I.R. para el Ac. 4-Clorepicolínico.

| INFORMADO | ENCONTRADO | GRUPO FUNCIONAL |
|---------------------------|---------------------------|---------------------|
| 3100 (cm^{-1}) | 3100 (cm^{-1}) | OH |
| 1740 | 1750 | C=O |
| 1600 | 1600 | C=O |
| 1420 | 1420 | OH acoplado con C-O |
| 1310 | 1320 | C-H |
| 840 | 835 | C-Cl |
| 790 | 790 | C-H insat. |
| 720 | 720 | C-H insat. |



ESPECTRO DE I. R. REPORTADO PARA EL ACIDO 4-CLOROPICOLINICO

Oxidación de Aminas.

| AMINA | REACTIVO OXIDANTE | TIEMPO DE REACCION | PRODUCTO | P.F. DE DERIVADO DE LA 2,4-DINITROFENILHIDRACINA. |
|-----------------|----------------------------|--------------------|---------------|---|
| DIBUTILAMINA | 4-NITROPICOLINATO DE Ag II | 30' | AC. BUTIRICO | - |
| DIBUTILAMINA | 4-NITROPICOLINATO DE Cu II | 30' | AC. BUTIRICO | - |
| DIBUTILAMINA | 4-CLOROPICOLINATO de Ag II | 30' | AC. BUTIRICO | - |
| CICLOHEXILAMINA | 4-NITROPICOLINATO DE Ag II | 30' | CICLOHEXANONA | 161 ⁰ C |

Se observó que en el caso de la dibutil-amina con los complejos de Ag II de ambos ácidos, la reacción es inmediata y tiempo después se empieza a depositar Ag^0 , sin embargo con el complejo de Cu II reacciona más lentamente.

Para la ciclohexilamina con el complejo de Ag II, la reacción es menos rápida en comparación con la dibutilamina, aunque también hay depositación de Ag^0 .

En todos los casos se realizó una prueba con 2,4-dinitrofenilhidracina para comprobar la existencia de un grupo aldehído o cetónico correspondiente, solo se obtuvo resultado positivo con la ciclohexilamina; por lo que se pensó en la formación del ácido como resultado de la oxidación de la otra amina. La existencia del ácido se comprobó haciendolo reaccionar con bicarbonato de sodio.

La prueba para comprobar la existencia del ácido también resultó pasitiva para la amina oxidada con el complejo de Cu II.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES .

De la práctica experimental, se puede concluir que la preparación de los ác. 4-cloro y 4-nitropicolínico - presenta serias dificultades, obteniéndose bajos rendimientos en las reacciones intermedias.

A diferencia de los complejos de Ag II de los ác. - piridin-monocarboxílicos, los complejos de estos ácidos - presentan estabilidad a la exposición prolongada de luz - y a una agitación vigorosa.

Después de la experiencia realizada con los complejos de Ag II y Cu II, se concluye que a las mismas condiciones de reacción ya no presentan selectividad en la oxidación de aminas. Tal vez en otras condiciones menos - severas se puedan obtener mejores resultados.

B I B L I O G R A F I A .

1. Bacon, R. G. R. and Hanna, W. J. W. Oxidations by Argentic Picolinate. Proc. Chem. Soc. 305, (1959)
2. Barbieri, G. A. Di un Nuovo Tipo di Composte Complessi L'Argento Bivalente. Atti. Accd. Lincei. - 17, 1078-81, (1933).
3. Morrison, R. Química Orgánica. México. Fondo Educativo Interamericano, S. A. 1976, 1035-42.
4. Kirk. Enciclopedia de Tecnología Química. U.T.H.A. 12, 456-65, (1962).
5. Ochiai, E. Recent Japanese Work on The Chemistry of Pyridine 1-Oxide and Related Compounds. J. Org. Chem. 18, 534, (1953).
6. Olmos, M. C. Nicotinato de Plata II y su Utilización en Oxidación de Aminas. Tesis. Fac. Química. (U.N.A.M.), (1975).
7. Cheeseman, T. P., Hall, D. and Waters. J. Inorg.

14. Matsumara, E., Ariya, M. and Ohfuji, T. Studies of Reissert Kaufmann-Type Reaction of 4-Nitropyridine N-Oxide and Its Homologues. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 43, 3210-14, (1970).
15. Banerjee, B. and Ray, P. Bipositive Silver Nicotinate. Science and Culture. (India). 20, 613-14, - (1955).
16. Banerjee, B. and Ray, P. Complex Compound of Bipositive Silver with Pyridine Carboxylic Acids. - Part I. Argentate Nicotinate and Isonicotinate. J. Indian Chem. Soc. 33, (7), 503-6, (1956).
17. Papafil, M. and Kleintein, A. Sales Complejas del Acido Nicotínico. Univ. "Al. 1. Cuza", lasi Sect. 1. 7, (2), 423-34, (1961).
18. Fowles, G. W. A., Matthews, R. W. and Walton, R.-A. Studies on Co-ordination Compounds of Silver - II. Part I. Magnetic and Spectral Properties of - Complex with Pyridin Carboxylic Acids. J. Chem. Soc. "A". 1108-13, (1968).