



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

NICOTINATO DE PLATA II Y SU UTILIZACION EN OXIDACION DE AMINAS

262

MARIA DEL CARMEN OLMOS PEREZ

QUIMICO

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

CLAS Tesis
ABO 1975
FECHA 1975
PROC 111 289



	PRESIDENTE:	Dr. Helio Flores Ramírez
Jurado asignado	VOCAL:	Dra. Cira Piña Pérez
originalmente	SECRETARIO:	Q. Irma Korkowski Pless
según el tema	1er. SUPLENTE:	Q. Jorge Haro Castellanos
	2°. SUPLENTE:	Q. Paulina Sánchez García

Sitio donde se desarrolló el tema: Laboratorio 2 - E
Facultad de Química

Nombre completo y firma del sustentante : María del Carmen
Olmos Pérez.

Nombre completo y firma del asesor del tema: Dr. Antonio Campero Celis.

A MI MADRE COMO UN CARIÑOSO RECUERDO

A MI PADRE POR SU EJEMPLO Y AYUDA

A MI HIJA

A MI ESPOSO

A DOÑA ADELINA Y DON JULIO

POR SU APOYO Y AYUDA

I N D I C E

1. INTRODUCCION.
2. GENERALIDADES.
 - 2.1. Acidos piridinmonocarboxílicos y metales divalentes.
 - 2.1.1. Nicotinato de plata II.
 - 2.2. Métodos de obtención del nicotinato de plata II.
 - 2.3. Picolinato de plata II como oxidante de algunos compuestos orgánicos.
 - 2.3.1. Aminas primarias y secundarias.
 - 2.3.2. Alcoholes.
 - 2.3.3. α -Aminoácidos y α -Aminoésteres.
3. PARTE EXPERIMENTAL.
 - 3.1. Reactivos.
 - 3.1.1. Nitrato de plata.
 - 3.1.2. Acido nicotínico.
 - 3.1.3. Persulfato de potasio.
 - 3.2. Preparación del nicotinato de plata II.
 - 3.3. Determinaciones analíticas.
 - 3.3.1. Propiedades físicas.
 - 3.3.2. Análisis estructural.
 - 3.3.2.1. Infrarrojo.
 - 3.3.2.2. Rayos X.
 - 3.4. Reacciones de oxidación del nicotinato de plata II con algunas aminas.

4. RESULTADOS.

5. CONCLUSIONES.

6. BIBLIOGRAFIA.

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

El picolinato de plata II fue sintetizado por primera vez por G. A. Barbieri en el año de 1933 (1) y no es hasta 1959 cuando Bacon y Hanna (12) reportan su aplicación como oxidante de algunos compuestos orgánicos como, aminas primarias y secundarias, alcoholes, α -aminoácidos y α -aminoésteres.

En 1955 Banerjee y Ray (4) prepararon el nicotinato de plata II, basándose en el hecho que el ácido nicotínico y el ácido picolínico son isómeros.

Después de esta síntesis del nicotinato de plata II, una serie de autores como Chackraburty (6) y (8), Banerjee (7), MacMillan (9), Fowles (10) y Kleinstein (11) han reportado datos sobre estructura, propiedades y obtención de este complejo.

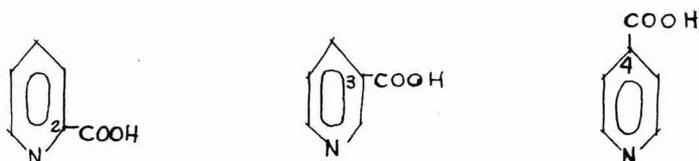
En el presente trabajo se pretendió sintetizar el nicotinato de plata II, con el "objeto" de utilizarlo como reactivo en la oxidación de algunas aminas primarias y secundarias.

Esta idea, basada en el hecho de que el nicotinato de plata II es isómero del picolinato de plata II, nos llevó a tratar de probar si existía la misma propiedad de oxidante en ambos complejos.

2.- GENERALIDADES

2.1. ACIDOS PIRIDIN-MONOCARBOXILICOS Y METALES DE TRANSICION DIVALENTES.

Son tres los ácidos piridin-monocarboxílicos. El ácido picolínico (isómero -2), el ácido nicotínico (isómero -3) y el ácido isonicotínico (isómero -4). Ver figura 1.

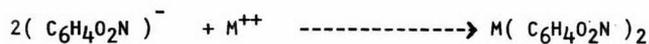


a) ac. picolínico b) ac. nicotínico c) ac. isonicotínico

Fig. 1. Acidos piridin-monocarboxílicos.

Teóricamente estos ácidos forman con los metales de transición divalentes como: Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Hg y Fe, las sales correspondientes, picolinatos, nicotinatos e isonicotinatos.

De acuerdo con la siguiente reacción estequiométrica condensada.



donde $\text{M}^{++} = \text{Ag}^{++}, \text{Cu}^{++}, \text{Ni}^{++}, \text{Co}^{++}, \text{Mn}^{++}, \text{Zn}^{++}, \text{Cd}^{++}, \text{Hg}^{++}, \text{Fe}^{++}$.

De acuerdo a la literatura han sido reportados los siguientes piridincarboxilatos. Ver tabla 1,

T A B L A 1.

Piridincarboxilatos de metales de transición divalentes.

Metales de transición divalentes	Picolinato	Nicotinato	Isonicotinato
Ag	X (1)	X (4) (7) (8)	X (7)
Cu	X (10) (11)	X (38) (28)	X (11)
Ni	X (11)	X (30)	X (11)
Co	X (11)	X (11) (34) (30)	
Mn	X (11)	X (35) (21)	X (11)
Zn	X (39)	X (11) (20) (18)	
Cd	X (40)		
Hg	X (40)	X (41) (19)	
Fe	X (38)	X (38) (29)	X (38)

Como se puede ver en la tabla anterior se han preparado casi todos los piridin-carboxilatos de los metales de transición antes mencionados.

Generalmente estos estudios se han realizado para saber si pueden ser utilizados en medicina, también para conocer su estructura posible, además de sus propiedades químicas.

La X dentro del cuadro correspondiente indica que ha sido reportado el complejo en la literatura.

2.1.1.- NICOTINATO DE PLATA II

La plata divalente se estabiliza por coordinación con algunos heterociclos quelatos de 6 miembros que contienen nitrógeno, como son los ácidos piridin-monocarboxílicos.

En el caso del ácido picolínico donde las posiciones de los grupos $-N$ y $-COO$, 1,2 respectivamente, favorecen la formación del complejo con la plata II. Pero en el caso del ácido nicotínico las posiciones 1, 3 de los grupos $-N$ y $-COO$ respectivamente, -- desfavorecen la coordinación con la plata II, puesto que el radical carboxilo tendría que acomodarse para poderse unir. Los datos de R X e I R, (6) (7) (8) (10) (11) demuestran que la posición de los grupos es adecuada para dar origen al nicotinato de plata II.

Como resultado de la posición más alejada de los grupos donadores de pares de electrones en el ácido nicotínico, tenemos una disminución relativa en la estabilidad del nicotinato de plata II con respecto a la estabilidad del picolinato II (6), y se supone que esta disminución de estabilidad es debida a la tensión que hay en la molécula de nicotinato de plata II.

Sobre la estereoquímica de la molécula de nicotinato de plata II se han propuesto dos estructuras, una cuadrada plana fig. 2., (2) (3) (4) (6) (7) (9) (10) (11) y otra tetragonal (8).

Debido a que la mayoría de los autores apoyan la estructura cuadrada plana, nos concretaremos a describir dicha estructura, haciendo notar que no se le puede asignar concretamente esta forma, puesto que los estudios realizados hasta ahora no han sido sufi--

cientes para definirla.

La estructura cuadrada plana del nicotinato de plata II esta formada por cuatro uniones híbridas dsp^2 ó sp^2d , (19) y (25) entre la plata II y los dos ligandos bidentados nicotinato, siendo la plata el centro del cuadrado y a la cual se le unen los grupos -N y -COO en posición trans, (4) y (9), como se muestra en la figura 2.

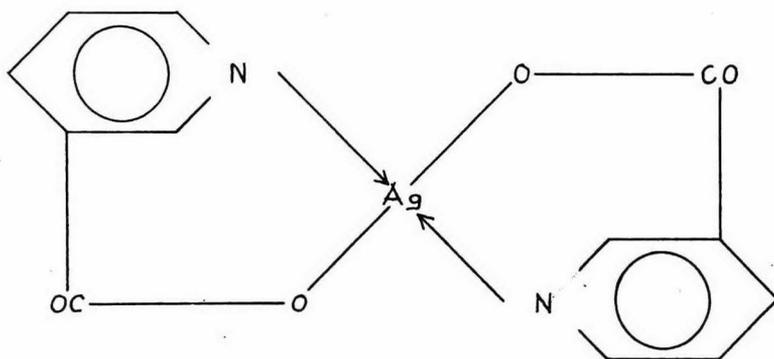


Fig. 2.

Estructura cuadrada plana trans.

Acerca del arreglo en el espacio, que tienen las moléculas se han propuesto dos formas, basadas en la estructura cuadrada plana, a) dimérica (7), b) polimérica (7) con la formación de láminas o capas en dos dimensiones, ver figura 3.

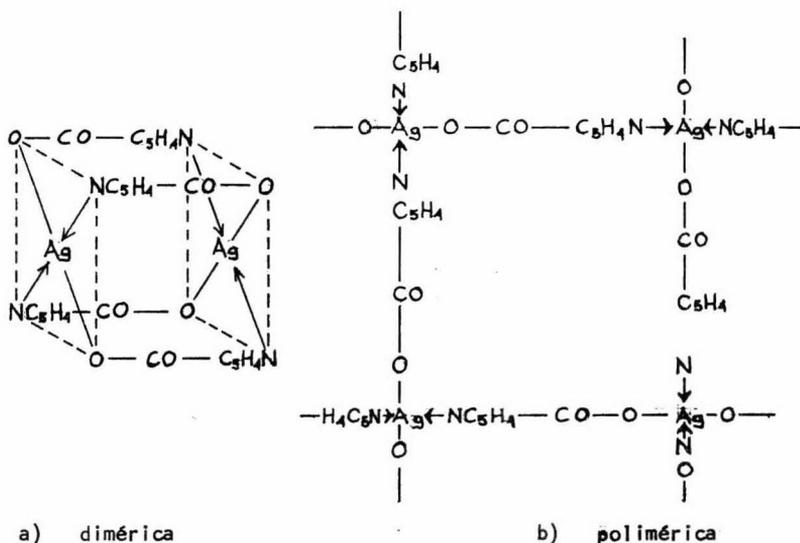


Figura 3.

Siendo la más probable la polimérica, debido a la baja solubilidad de este complejo, en agua y solventes orgánicos, aunque los estudios realizados no lo demuestran concretamente (11), debido a que no se ha podido determinar el peso molecular en solución. El nicotinato de plata II es un complejo intermetálico de tipo penetrante (9), en donde el electrón desapareado tiene una penetración muy alta y por lo tanto está localizado dentro del ión $Ag + 2$, de lo cual se puede concluir que la hibridación que tendría será dsp^2 .

Este electrón desapareado que contiene la plata II, produce que el complejo sea paramagnético (10) (11), siendo esta propiedad independiente de la hibridación que tenga (10), ver figura 4.

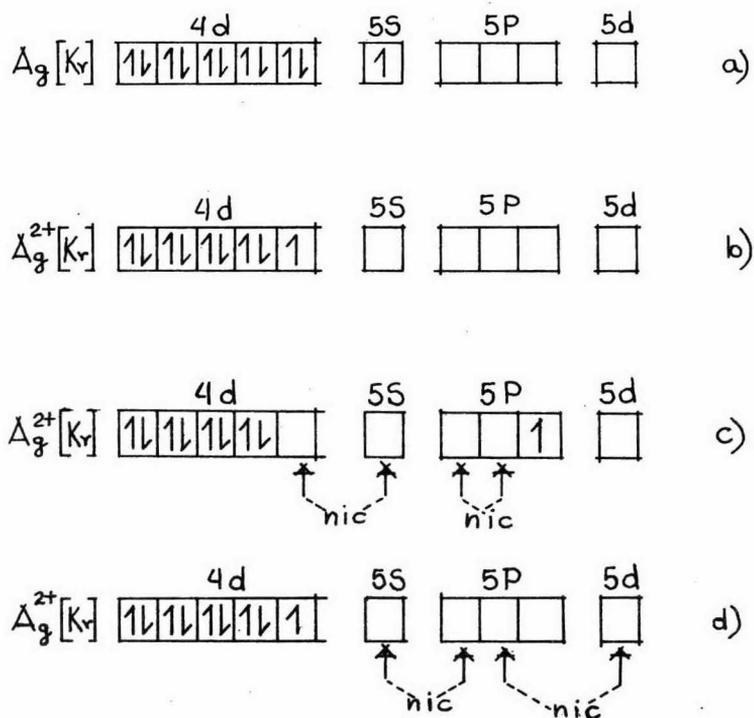


Figura 4.

Configuración electrónica de: a) Ag, b) Ag²⁺, c) Ag(nic)₂ hibridación dsp², d) Ag(nic)₂ hibridación sp²d.
 donde nic = nicotinato.

2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL NICOTINATO DE PLATA II.

En los tres métodos de obtención del nicotinato de plata II se usan los mismos reactivos, encontrándose la diferencia entre ellos, en las condiciones de reacción, las cuales se pueden ver en la tabla II.

Tabla II

Condiciones de reacción en los métodos de obtención del nicotinato de Ag II

Método	Tiempo de reacc. min.	Temperatura	Reactivos
1	120-180	Ambiente	AgNO ₃ 1.36 g en 10ml H ₂ O C ₆ H ₅ NO ₂ 3 g " 50ml " K ₂ S ₂ O ₈ 6 g " 50ml "
2	180	Ambiente	"
3	20	Ambiente	"

En el método 1 realizado por Banerjee y Ray en 1955 (4), la solución de ácido nicotínico, la de nitrato de plata y la de persulfato de potasio, se mezclan juntas, con agitación constante, durante 2-3 hrs, formándose primero un precipitado de nicotinato de plata I blanco, que en el transcurso de la reacción se vuelve rojo chocolate, color

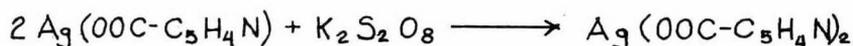
del nicotinato de plata II, el cual se filtra se lava con agua fría y se seca, no reportan rendimiento.

El segundo método reportado por los mismos autores en 1956 (7), consiste en hacer reaccionar primero la solución del ácido nicotínico con el nitrato de plata, para formar el nicotinato de plata I, y después se agrega la solución de persulfato de potasio para oxidarlo a nicotinato de plata II, la mezcla se agita por 3 hrs, y el precipitado rojo chocolate se filtra, se lava con agua fría y se seca. Rendimiento 80%. (Este método se encuentra en contradicción con lo reportado por los mismos autores en 1957 (21), en donde proponen que en ausencia del persulfato de potasio no hay reacción entre el ácido y el nitrato de plata).

El tercer método, derivado del método de preparación del isonicotinato de plata II reportado por Fowles en 1968 (10), consiste en, agregar simultáneamente la solución de ácido nicotínico y de nitrato de plata, gota a gota sobre la solución de persulfato de potasio, con agitación constante la mezcla se deja reaccionar por 20 minutos, el precipitado rojo se filtra, se lava con agua fría y se seca. Rendimiento 83%.

Aquí el tiempo de reacción es menor, debido a que el complejo se descompone, si la reacción dura más de 30 min, por la agitación prolongada y la acción de la luz sobre el complejo hace que el Nicotinato de Ag II ya tomado regrese a nicotinato de Ag I.

La reacción que se lleva a cabo en los tres métodos es la siguiente:

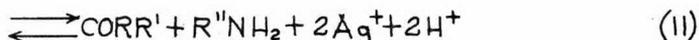
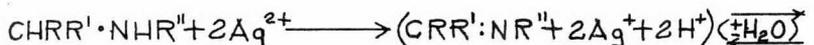
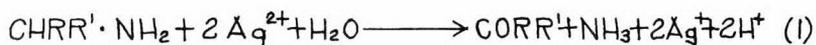


2.3. PICOLINATO DE PLATA II COMO OXIDANTE
DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANICOS.

2.3.1. AMINAS PRIMARIAS Y SECUNDARIAS.

El picolinato de plata II ha sido reportado por Bacon en 1959 (12) y en 1965 (13) como oxidante de compuestos orgánicos. En el caso de las aminas primarias y secundarias, se obtienen como producto final aldehídos o cetonas dependiendo del tipo de radical o radicales que contengan; también en algunos casos se obtienen iminas, de aminas secundarias, y en otros casos las iminas pueden ser intermediarios en la oxidación.

Las reacciones pueden ser formuladas de aminas primarias en (I) y de aminas secundarias en (II).



La reacción de oxidación se lleva a cabo en suspensión acuosa y a temperatura de 0-90°C, con agitación constante.

El progreso de la reacción se puede ver por el cambio de color del sólido en suspensión, de rojo correspondiente al picolinato de plata II, a blanco del picolinato de plata I.

Como se observa el compuesto que va a ser oxidado debe ser soluble en agua, o estar en estado líquido a la temperatura de reacción. Se puede usar como medio un solvente orgánico polar.

El rendimiento obtenido en la oxidación de aminas secundarias es mayor que en la oxidación de aminas primarias.

Dos factores que pueden influir en la oxidación, son la habilidad de la amina para desplazar el ácido picolínico como ligando del complejo de plata II cuadrado plano, y el grado con el cual la amina es inmovilizada por la formación del complejo, con iones Ag^+ resultados de la oxidación.

De una molécula de amina secundaria se obtiene una molécula de aldehído o cetona y una de amina primaria, a menos que la imina intermedia sea estable.

Si la amina secundaria tiene una estructura asimétrica, se obtienen dos compuestos carbonilo de la oxidación, como $CH_2R.NH.CH_2R'$ puede dar los aldehídos $RCHO$ y $R'CHO$, pero no sería el caso si uno de los alquil sustituyentes no contiene α -hidrógeno, como $CH_2R.NH.CR'_3$ puede dar solo $RCHO$.

La oxidación por el picolinato de plata II ocurre en la interfase sólido-solvente, por el proceso de transferencia del electrón solitario, en consecuencia ocurre el desplazamiento de un ligando ácido picolínico por una molécula de amina primaria o secundaria.

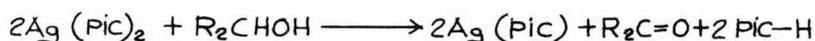
Es evidente que la oxidación homolítica de aminas alifáticas envuelve un radical formado por la pérdida de hidrógeno α del átomo de carbono, como se sugiere en la ecuación II.

El segundo paso en la oxidación de aminas por la plata II, se representa en la ecuación IV.

2.3.2. ALCOHOLES.

La oxidación de alcoholes con picolinato de plata II (15), procede rápidamente en condiciones neutras y a temperaturas moderadas.

La reacción que se lleva a cabo, se muestra en (VI).



(VI)

(pic = picolinato)

La reacción es influenciada por la naturaleza del solvente.

En agua la reacción se lleva a cabo satisfactoriamente, no obstante la naturaleza heterogénea del sistema. La separación de los productos es simple.

La reacción es rápida en un rango de temperatura de 30-70°C.

Los alcoholes secundarios son convertidos en cetonas con alto rendimiento y con muy poca oxidación hasta ácidos.

El grado de la oxidación decrece con el aumento del número de átomos en la cadena de alcoholes primarios y secundarios.

Los alcoholes primarios son oxidados más rápido que los secundarios, la reacción es facilitada por grupos sustituyentes con electrón libre, y es retardada por sustituyentes con electrón atraído.

Es interesante hacer notar que el efecto de un grupo β - oxígeno incrementa marcadamente el grado de oxidación, que otro de igual -- tamaño.

El picolinato de plata II convierte en aldehídos, los alcoholes primarios, y además puede llevar la oxidación del aldehído hasta ácido, -- reacción que es lenta en la mayoría de los casos.

Los aldehídos de tipo aromático, alifático y heterocíclicos se oxidan en solución acuosa neutra, a 50°C.

La oxidación procede por medio de un mecanismo de transferencia de -- electrón en la esfera de coordinación, como consecuencia del intercambio de un ligando de ácido picolínico por un OH o un ligando agua, o sea los grados de reacción observados para alcoholes alifáticos pueden presentar el requerimiento estérico de la formación de una unión Ag-O antes que del proceso de oxidación.

En este mecanismo se muestra un par electrónico transportado, implicando la formación de Ag^0 , que rápidamente es reoxidada a Ag^+ por una molécula de picolinato de plata II.

En el caso de los α -aminoesteres, lo más probable es que en la -- reacción no exista un intermediario, y ocurra en las mismas condiciones que la oxidación de los α -aminoácidos, para dar el cetoester correspondiente.

3. EXPERIMENTACION.

3.1. REACTIVOS.

3.1.1. NITRATO DE PLATA.

El nitrato de plata usado tiene las siguientes características

Marca, Rosber, S. A.

Nitrato de plata cristalino Q.P. AgNO_3

Análisis: informado por el producto

Acidez.....P.LP.

Cl0.00005 %

Cu0.00002 %

Fe0.00002 %

Pb0.00001 %

SO_4 0.0001 %

3.1.2. ACIDO NICOTINICO.

Marca, E. Merck. AG. Darmstadt.

Acido nicotínico puro, fabricación alemana.

Análisis: informado por el producto

Punto de fusión 234-237°C

Metales pesado como Pbmax. 0.001 %

Cl.....max. 0.02 %

SO_4 max. 0.02 %

Asmax. 0.0002 %

3.1.3. PERSULFATO DE POTASIO.

El persulfato de potasio empleado tiene las siguientes características.

Marca, E. Merck. Darmstadt.

Persulfato de potasio, $K_2S_2O_8$, fabricación alemana.

Exento de nitrógeno para análisis.

3.2. PREPARACION DEL NICOTINATO DE PLATA II.

3 g de ácido nicotínico se disuelven en 50 ml de agua a 70°C, y 1,36 g de nitrato de plata en 10 ml de agua, se agregan simultáneamente - usando 2 embudos de separación, gota a gota sobre una solución de -- persulfato de potasio 6g en 50 ml de agua en un vaso de precipitados, con agitación constante, y se deja reaccionar por 20 minutos con ayu da de un agitador magnético, el precipitado, rojo chocolate formado se filtra y se lava con agua fría, hasta que quede libre de sulfa-- tos, se seca en un desecador con cloruro de calcio y se guarda en un envase color ámbar.

Al empezar la adición simultánea de las soluciones de ácido nicotí- nico y de nitrato de plata se forma un precipitado amarillo que en el transcurso de la reacción se transforma en rojo chocolate.

El objeto de guardar el nicotinato en un envase ámbar, es el de ais- larlo de la luz, pues se descompone en presencia de ésta.

El rendimiento es de 58.2 %.

El análisis de nitrógeno dá una 7.8 % el reportado es de 8.2 %, (11) de Plata dá un 30%, el reportado es de 30.2 (11).

3.3. DETERMINACIONES ANALITICAS.

3.3.1. PROPIEDADES FISICAS.

Estado físico . Sólido cristalino fino

Color . Rojo chocolate

Olor . Ninguno

Solubilidad

Agua	Eter	Benceno	Acetona	Etanol	Metanol
-	-	-	-	-	-

Sufre descomposición en ácidos y bases diluidos.

Es estable en ácido acético diluido, se descompone a la luz, soporta una temperatura de 115°C por 1 hr., su temperatura de descomposición es de 140-160°C.

3.3.2 ANALISIS ESTRUCTURAL.

3.3.2.1. INFRARROJO.

Absorción máxima cm^{-1} .

Reportado (10)	Encontrado
1620 * fuerte	1600 fuerte
1590 mediano	1590 mediano
1570 débil	1560 mediano

(* asociado a COO)

Ver espectro I

3.3.2.2. RAYOS - X.

Ver espectro II

Picos representativos del nicotinato de plata II en el espectro de Rayos X.

Encontrados en el espectro II	Reportados en la literatura
6.9 (fuerte)	7 (fuerte)
4.23 (fuerte)	4.2 (fuerte)

3.4. REACCIONES DE OXIDACION DEL NICOTINATO DE PLATA II
CON ALGUNAS AMINAS.

Cuando una amina primaria o secundaria se oxida con nicotinato de plata II, produce el aldehído o cetona correspondiente.

La experimentación de esta reacción con algunas aminas se muestra en la tabla III.

T a b l a I I I

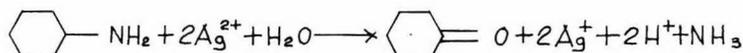
Amina	Tiempo de reacc. min.	Producto	p.f. del de- rivado de la 2,4- dinitro-- fenilhidrazona
Ciclohexilamina	65	Ciclohexanona	163°C
n-butilamina	75	n-Butiraldehído	92°C
Di-n-butilamina	35	n-Butiraldehído	92°C
Dibenzilamina	130	Benzaldehído	238°C

Temperatura de reacción 70°C

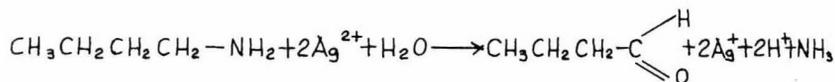
El procedimiento general para la oxidación de aminas primarias y secundarias (13), consiste en una agitación suave del oxidante (nicotinato - de plata II, 0.02 mol) con la amina (0.1 mol) en agua (150 ml), a temperatura constante de 70°C el final de la reacción se puede observar por

el cambio de color del nicotinato de plata II rojo a blanco del nicotinato de plata I. Después la solución se filtra con objeto de eliminar el complejo de plata I. A la solución que contiene el aldehído o cetona se le agrega 2,4- dinitrofenilhidrazina, con objeto de verificar la formación del aldehído o la cetona, el precipitado se filtró y se recrystalizó en el mínimo de etanol, y se tomó el punto de fusión, para compararlo con la literatura.

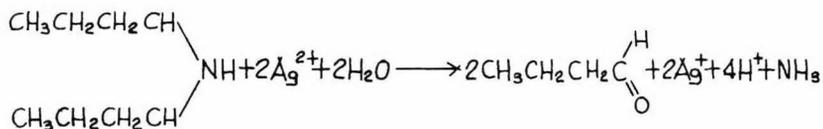
Las reacciones que se llevan a cabo en cada oxidación de aminas, se muestran en (VIII) para la ciclohexilamina, en (IX) para la n-butilamina, en (X) para la di-n-butilamina, y en (XI) para la dibenzilamina.



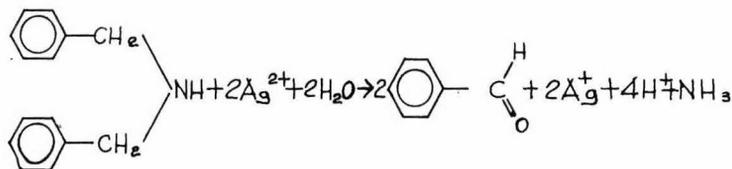
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

4.- RESULTADOS

La obtención directamente de la reacción, del nicotinato de plata II puro, es necesario, puesto que no hay ninguna forma de purificarlo. Las condiciones de reacción para la obtención del complejo de plata II son determinantes para lograr una pureza aceptable.

En la experimentación se intentó obtener el complejo por el método reportado por Banerjee (4), en donde se dá un tiempo de reacción de 3 horas, no resultando adecuado este método por la contaminación tan alta del producto. Los resultados del segundo método (7), en el cual hay formación del nicotinato de plata I, y después oxidándose a nicotinato de plata II por medio del persulfato de potasio, también deja impuro el producto final.

Del método usado por Fowles (10) para la preparación del isonicotinato de plata II, en el cual el tiempo de reacción es de 0.5 horas, se tomó la idea de preparar el nicotinato de plata II, dando un resultado positivo, el complejo obtenido tiene una pureza aceptable y un rendimiento de 58.2 %.

Las reacciones de oxidación que se llevaron a cabo con aminas primarias y secundarias resultaron positivas, la formación de aldehído o cetona correspondientes se verificaron con la obtención del derivado de la 2,4-dinitrofenilhidrazina, y rectificando el punto de fusión de cada uno de estos derivados con los reportados en la literatura. Todos los datos resultaron correctos.

5. - C O N C L U S I O N E S

De los resultados obtenidos en la preparación del nicotinato de plata II, podemos concluir que la presencia del persulfato de potasio es necesaria en el momento de hacer reaccionar el nitrato de plata y el ácido nicotínico, pues de no ser así no todo el nicotinato de plata I formado se oxida a plata II, y esto impurifica el producto final, además de la insolubilidad en agua y solventes orgánicos que dificulta su eliminación.

Otra observación que cabe hacer es la duración del tiempo de reacción que no debe exceder de 0.5 horas puesto que un tiempo mayor ocasionaría la descomposición del complejo de plata II. También influye la larga exposición a la luz. Esto hace suponer que la posición de los grupos -N y +COO (1:3) en el ligando nicotinato hacen inestable al complejo y que la agitación y la exposición prolongada a la luz provocan la ruptura de la molécula.

Después de la experiencia realizada con el nicotinato de plata II y las aminas mencionadas en el capítulo 4, se puede concluir, que este tiene la misma propiedad oxidante que el picolinato de plata II y -- por lo tanto también debe oxidar otras sustancias orgánicas como las mencionadas antes en el capítulo 3.4, que son oxidadas por el picolinato de plata, pero que quedan fuera de este estudio.

Esta reacción de oxidación de aminas primarias y secundarias por el nicotinato de plata II representa un buen método para la síntesis de aldehídos y cetonas, y podría tener aplicación tecnológica.

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

- 1.- Barbieri, G. A., Di un nuovo tipo di composti complessi del -l'argento bivalente., Atti. Accd. Lincei, 17, 1078-81, - (1933).
- 2.- Cox, E. G., Wardlaw, W. and Webster, K. C., The Stereochemistry of Quadricovalent Atoms: Copper and Silver., J. Chem. Soc., 75-81, (1936).
- 3.- Ray, P. and Sen, D., Magneto-Chemical Studies in Valency. Part VI. Bond-Type and Stereochemistry of Four-Coordinated Copper Complexes. J. Indian Chem. Soc., 25, (10), (1948).
- 4.- Banerjee, B. and Ray, P., Bipositive Silver Nicotinate, Science and Culture (India), 20, 613-14, (1955).
- 5.- Park, L., Studies of Complexes of Pyridine Carboxylic Acids, Dissertation Abst., 26, (12), 7023-4, (1966).
- 6.- Chackraburttty, D. M. and Banerjee, B., An X-Ray Study on - Bivalent Silver and Copper Nicotinate Compounds, Indian J. Phys., 29, 357-60, (1955).
- 7.- Banerjee, B., and Ray, P., Complex Compounds of Bipositive Silver with Pyridine Carboxylic Acids. Part I. Argentica -- Nicotinate and Isonicotinate, J. Indian Chem. Soc., 33, (7), (1956), 503-6.
- 8.- Chackraburttty, D. M., An X-Ray Analysis of Bivalent Silver Nicotinate, Acta Cryst., 10, 128, (1957).

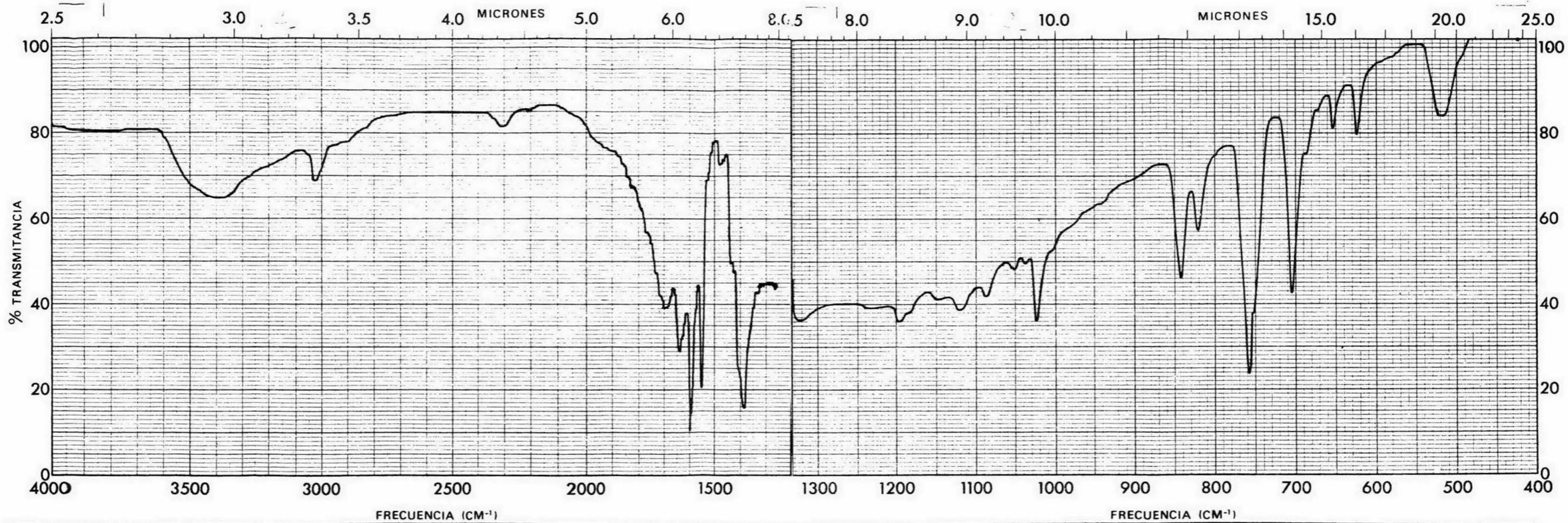
- 9.- McMillan, J. A., Higher Oxidation States of Silver, Chem. Rev., 62, 65-80, (1962).
- 10.- Fowles, G. W. A., Matthews, R. W. and Walton, R. A., Studies on Co-ordination Compounds of Silver (II). Part I. Magnetic and Spectral Properties of Complexes with Pyridine Carboxylic Acids, J. Chem. Soc. "A", 1108-13, (1968).
- 11.- Kleinstein, A. and Webb, G. A., Spectroscopic, Thermogravimetric and Magnetic Studies on some Metal Complexes with Pyridine -- Carboxylic Acids, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 405-12, (1971).
- 12.- Bacon, R. G. R. and Hanna, W. J. W., Oxidations by Argentic Picolinate, Proc. Chem. Soc., 305, (1959).
- 13.- Bacon, R. G. R. and Hanna, W. J. W., Metal Ions and Complexes - in Organic Reactions. Part V. Oxidations of Primary and Secondary Amines with Argentic Picolinate, J. Chem. Soc., 4962-8 - (1965).
- 14.- Clarke, T. G., Hampson, N. A., Lee, J. B., Morley, J. R., and Scanlon, B., Oxidations involving Silver. Part VI. Oxidation of -Amino-acids and -Amino esters with Silver (II) Picolinate and Silver (II) Oxide, J. Chem. Soc., (C), 815-7, (1969).
- 15.- Clarke, T. G., Hampson, N. A., Lee, J. B., Morley, J. R. and Scanlon, B., Oxidations involving Silver II. The Oxidation - of Alcohols and Aldehydes with Silver II Picolinate, Can. J. Chem., 47, (10). 1649-54, (1969).

- 16.- Scrocco, M. R., Contributo alla conoscenza dei Complessi dell'argento mono e bivalente con la fenantolina, Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei, 16, 489-91, (1954).
- 17.- Burada, A., Sels D'Argent Divalent., Annales Scientifiques des universities of Jassy, 20, 71-4, (1935).
- 18.- Cernatescu, R. and Papafil., Sales complejas del Acido Nicotnico, Comun, Acad. Rep. populara Romane, 6, 731-6, (1954).
- 19.- Dick, J. and Tistici, I. Un nuevo Compuesto con Efectividad -- Fungicida y Bacteriostático Del Ac. Nicotfnico, Acad. Rep. Populare Romine, Ser. Stiinte Chim., 7, 137-45, (1960).
- 20.- Hochberg, M., Ely, M. and Klein C., (a NOPCO chemical Co.) U. S. 2,974,043. Mar. 7, (1961).
- 21.- Papafil, M. and Kleinstein, A., Sales Complejas Del Acido Nicotfnico Univ. "Al. I. Cuza", Iasi Sect. I, 7, (2), 423-34, (1961).
- 22.- D' Ascenzo, G., Wesley, W., Propiedades Térmicas de algunos - Piridincarboxilatos Metálicos, Anal. Chim. Acta, 50, (1), -- 79-91, (1970).
- 23.- Sugden, S., Magnetism and Valency. Patr I. Copper and Silver Compounds., J. Chem. Soc., 161-70, (1932).
- 24.- Garif'yanov, N. S., Kozyrev, B. M. and Semenova, E. I., Electron Paramagnetic Resonance in some Compounds of Divalent Silver, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 170, (6), 1324-6, (1966).

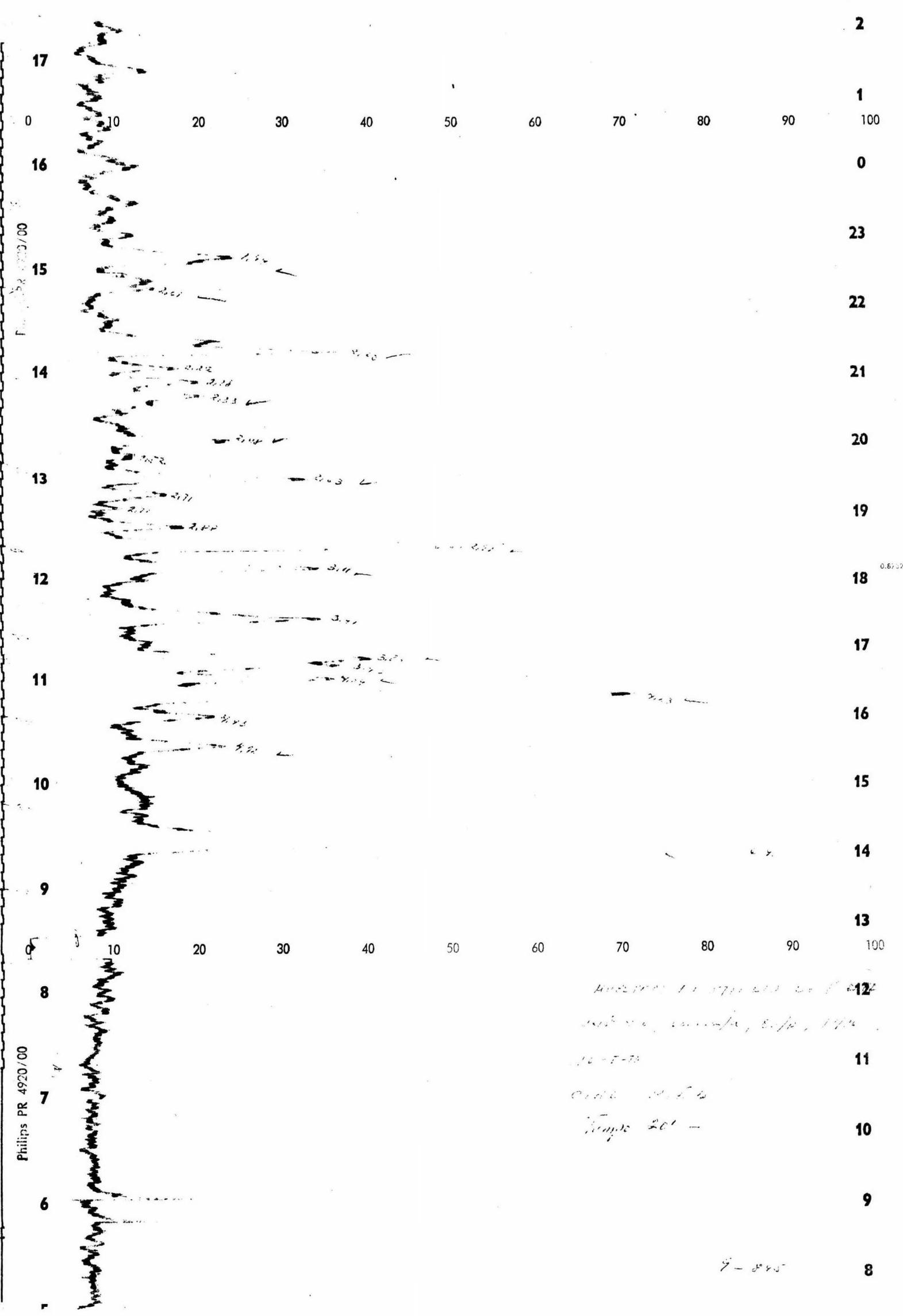
- 25.- Banerjee, B. and Ray, P., Complex Compounds of Bipoisitive Silver with Pyridine Carboxylic Acids. Part III. Argentie Compounds of Pyridine Tricarboxylic Acids., J. Indian Chem. Soc., 34, 12, (1957).
- 26.- Banerjee, B. and Ray, P., Complex Compounds of Bipoisitive Silver with Pyridine Carboxylic Acids. Part II. Argentie Compounds of Pyridine Dicarboxylic Acids., J. Indian Chem. Soc., 34, 3, (1957).
- 27.- Banerjee, B. and Basu, S., Ligand Field Spectra of Some Metals in their Unfamiliar Oxidation States-I Bivalent Silver., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, (1964).
- 28.- Grinberg, R. and Correa, L., Acción del Nicotinato de Cu y del Glutamato de Cu en Sarcoma de Roffo en Ratas., Semana Médica. (Buenos Aires), 11, 265-8, (1949).
- 29.- Chylik, M. and Tamachyna, J., La Importancia Complejométrica del Fe en Terápia., Chem. Zvesti, 4, 282, (1950).
- 30.- Cernatescu, M., Papafil, M., Culianu, E., Sales Simples del Acido Nicotínico., Acad. rep. populare Romane, Tiliala Iasi, Studii cercetari stiint., 4, N° 1-2, 131, (1953).
- 31.- Sidor, V., Control de Anémia en Cerdos Jóvenes con compuestos de Fe y Cu., Pol'nohos padarstuo, 3, 468, (1956).
- 32.- Cervone, E., Espectro Electrónico de Algunos Complejos de Ag^{2+} , Anis. Chim. (Roma) 52, 1167, (1962).

- 33.- Azizov, M., Ibatov, S., Khakimov, kh. y Tashkentsk, Tr., Reacción del Acido Nicotínico con su Amida y con sus Haluros de Zinc., Farmatsevt. Inst., 3, 383, (1962).
- 34.- Drem, A. and Walton, R., Estructura Cristalina del Nicotinato de Co Tetrahidratado., J. Chem. Soc., (21), 1241, (1969).
- 35.- Dimitrov, D., Oxidación de la Fase Líquida del Butilbenceno en Presencia de Piridincarboxilatos de Co y Mn., Monatsh. Chem., 101, (3), (1970).
- 36.- Azizov, M. and Katz, A., Complejos de Cobre con Substancias Bio-activas, Biol. Rol Medi, Simp., 193, (1967).
- 37.- Anagnostopoulos, A. and Mattheews, R. and Walton R., Carboxilatos Metálicos. II. Complejos de Co II y Ni II con ciertos Acidos Piridin-Carboxílicos y Acido Piridin-Sulfónicos., Can. J. Chem. 50, (9), 1307, (1972).
- 38.- Fitzsimmons, B., Kleinstein, A., Seeley, N. and Webb, G., Compuestos de Fe con Acidos piridin-Carboxílicos., Rev. Rown. Chem., 16, (8), 1197, (1971).
- 39.- Hochberg, M., Ely, C. and Klei, H., Addition of Zinc Nicotinate to Animal and Poultry Feeds., U. S. 2,974,043 mar. 7, (1961).
- 40.- Andreregg, G., Pyridine Derivatives as Complex Formers. I. Pyridine-Carboxylic Acids., Helv. Chim. Acta, 43, 414, (1960).

- 41.- Dick, J. and Ristici, A. A New Compound of Nicotinic Acid with Bacteriostatic and Fungicid Efectiva, Ser. Stiinte Chim., 7, 137, (1960).



	MUESTRA <u>B. Anal. d. Dg.</u>		CURVA Nº <u>15145</u>		VEL. DE BARRIDO <u>lento</u>		OPERADOR _____		
	ORIGEN <u>Rio Pinta</u>		CONC. <u>-</u>		RENDIJA <u>R</u>		FECHA <u>15-10-74</u>		
	SOLVENTE _____		ESPESOR DE CELDA _____		COMENTARIOS <u>pasilla</u>		ORIGEN <u>Rio Pinta</u>		
			REFERENCIA <u>agua</u>				CURVA Nº <u>15145</u>		
						VEL. DE BARRIDO <u>rapido</u>		OPERADOR _____	
						RENDIJA <u>R</u>		FECHA <u>18-10-74</u>	
						ESPEOR DE CELDA _____		COMENTARIOS <u>pasilla</u>	
						REFERENCIA <u>agua</u>			



Philips PR 4920/00

2
1
0
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8

André... 11... 1944
10-1-44
Cité... 1944
Temps 201 -
9-2-45