

# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA



## PREPARACION Y USO COMO OXIDANTE DE ALCOHOLES Y AMINAS DEL COMPLEJO 4-PIRIDINCARBOXILICO CON AG(II).

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

p r e s e n t a :

JORGE LUIS MONTALVO BELTRAN

1978



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.

TESIS 1978  
AÑO M.C. 1975 ~~1978~~ 290  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC. \_\_\_\_\_  
1 \_\_\_\_\_



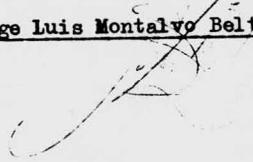
Jurado asignado  
originalmente  
según el tema.

PRESIDENTE : Alicia Benítez de A.  
VOCAL : Dr. Helio Flores R.  
SECRETARIO: Ma. del Carmen Olmos P.  
1er. SUPLENTE : Martha Rodríguez P.  
2do. SUPLENTE : Jorge Haro Castellanos.

Sitio donde se desarrolló el tema : Dpto. de Química Experimental  
Aplicada ( Lab. 4/ C).

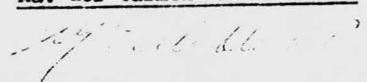
Nombre completo y firma del sustentante:

Jorge Luis Montalvo Beltran.



Nombre completo y firma del asesor del tema :

Ma. del Carmen Olmos Pérez.



A

MIS PADRES

EVELIA Y SERGIO

CON RESPETO, GRATITUD Y CARIÑO.

A

MIS HERMANOS

ROSA Y SERGIO

POR LA CONFIANZA QUE SIEMPRE ME HAN BRINDADO.

A MIS TIOS,

PRIMOS

Y

AMIGOS.

UN ESPECIAL AGRADECIMIENTO A LOS MAESTROS

MA. DEL CARMEN OLMOS

ELVIA MARTINEZ

JORGE HARO

JAI ME ESQUIVEL

POR SU VALIOSA AYUDA EN EL LOGRO DE ESTA TESIS.

I N D I C E

1. INTRODUCCION.
2. GENERALIDADES.
  - 2.1. Complejos de los ácidos piridincarboxílicos con Ag(II).
  - 2.2. Oxidación de Alcoholes.
  - 2.3. Oxidación de Aminas
3. PARTE EXPERIMENTAL.
  - 3.1. Preparación del isonicotinato de Ag(II).
  - 3.2. Técnica de oxidación de Alcoholes.
  - 3.3. Técnica para la oxidación de Aminas.
4. RESULTADOS.
  - 4.1. Resultados en la síntesis de Isonicotinato de Ag(II).
  - 4.2. Resultados de la oxidación de Alcoholes.
  - 4.3. Resultados de la oxidación de Aminas.
5. ESPECTROS.
  - 5.1. Espectro de I. R. del ácido Isonicotínico.
  - 5.2. Espectro de I. R. del Isonicotinato de Ag(II).
6. CONCLUSIONES.
7. BIBLIOGRAFIA.

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

La idea de utilizar los ácidos piridincarboxílicos en la formación de complejos con Ag(II), fué expresada por vez primera en el año de 1933 por Barbieri (12), tomando en cuenta que los pares de electrones que poseen el nitrógeno y el oxígeno del grupo ácido, coordinan con la Ag(II). Ellos utilizaron en su trabajo el ácido 2-piridincarboxílico (ácido picolínico) como ligando con la Ag(II) para sintetizar el picolinato de Ag(II). Este compuesto junto con el picolinato de Cu(II), fueron estudiados por difracción de rayos X por el método de Cox, Wardlaw y Webster (20) en 1936, más tarde, en 1955 Banerjee y Ray (6), reportan la obtención de los complejos nicotinato de Ag(II) e isonicotinato de Ag(II), basandose en el hecho de que son isómeros del picolinato de Ag(II).

Pero solo hasta el año de 1959, es cuando Bacon y Hanna (3) reportan datos sobre su aplicación como oxidante de algunos compuestos orgánicos, tales como aminas primarias y secundarias, alcoholes, alfa-aminoácidos, alfa-aminoésteres y aldehídos. A partir de entonces autores tales como Chackraburty (16), (17), Banerjee (8), McMillan (32), (34), Fowles (24) y Kleinstein (28), han reportado datos sobre estructura, propiedades y obtención de estos complejos.

En un trabajo anterior de tesis (38), se probó el funcionamiento del nicotinato de Ag(II) como oxidante de aminas

obteniéndose resultados satisfactorios. Basándose en esta experiencia, se utilizó para el presente trabajo de tesis el isonicotinato de  $\text{Ag(II)}$ , probándose las técnicas de síntesis reportadas de este complejo y su aplicación como oxidante de alcoholes primarios y secundarios, así como de aminas, ya que la información dada por los autores mencionados, no es completa del todo debido a los pocos datos que aportan.

## 2.- GENERALIDADES

### 2.1. COMPLEJOS DE LOS ACIDOS PIRIDINCARBOXILICOS CON AG(II).

La naturaleza oxidante de la Ag(II) se observa en el compuesto binario simple  $AgF_2$  que contiene a la plata en este estado de oxidación. Es por esto sorprendente que la Ag(II) pueda ser fácilmente estabilizada en una variedad de complejos con piridina, 2,2'-bipiridil, 1,10-fenantrolina y sus derivados. El potencial de oxido reducción para el par Ag(II)/ Ag(I) (1.93 v, en  $HNO_3$  4M) se puede reducir apreciablemente en presencia de moléculas donadoras y los complejos formados son invariablemente insolubles en medio acuoso u otros disolventes. Es claro que usando un agente oxidante suficientemente fuerte estas especies se pueden sintetizar fácilmente y ser estables en estado sólido.

Se han efectuado pocos estudios estructurales de estos complejos con excepción de  $(AgPy_4) S_2O_8$ , el cual es isomorfo con su análogo de cobre, sus propiedades magnéticas, las cuales obedecen la ley Curie alrededor de  $1.6^\circ K$  y el espectro E.S.R. se han investigado en cierta medida. Hace pocos años Banerjee y Ray (8), (9), (10), prepararon una serie de complejos de Ag(II) con ácidos piridincarboxílicos, pero poco se conoce acerca de su estructura.

La existencia de varios complejos de Ag(II) con ácidos piridín mono y dicarboxílicos se ha confirmado a pesar de las

considerables dificultades experimentales al preparar isonicotina to de Ag(II), pero no se ha justificado la existencia de dos formas de dipicolinato de Ag(II). Desafortunadamente la insolubilidad general de estos complejos en disolventes polares y no polares, impiden la investigación de su conductividad, peso molecular y propiedades espectrales en solución.

El espectro de I.R. ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) de los complejos con ácidos piridín-monocarboxílicos, confirman la ausencia de grupos ácidos carboxílicos libres. Se observa la reducción usual en la frecuencia asimétrica ( $\nu_{\text{asim. CO}_2\text{O}}$ ), comparada con ( $\nu_{\text{asim. CO}_2\text{H}}$ ) del ácido carboxílico libre, con características del tipo de enlace (A) y algo del enlace (B) mostrados en las figuras:

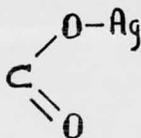


Fig. A

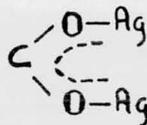


Fig. B

Estas incidencias parecen excluir una estructura dimerica para estos complejos, basados en que se conoce la existencia del monohidrato acetato de Cu(II) en estado sólido. Las otras bandas en la región  $1800-1600 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas a frecuencias  $\text{C}=\text{C}$  ó  $\text{C}=\text{N}$  del anillo de piridina. Datos similares de I.R.

para complejos del dicarboxilato, muestran la presencia de grupos libres y coordinados de carboxilatos. Esta es una fuerte evidencia, de que solo uno de los dos posibles grupos ácido carboxílico está enlazado por la Ag(II).

Se efectuaron estudios de espectrometría de masas en picolinato, nicotinato e isonicotinato de Ag(II), para verificar cual de los dos últimos complejos existe como un racimo de unidades en fase vapor. Solamente se detectó la piridina en fase vapor y esto se debe probablemente a la descomposición térmica de los complejos, con descarboxilación. Los análisis termogravimétricos del isonicotinato de Ag(II) monohidratado y quinolinato de Ag(II) dihidratado entre 50 y 400°, no revelan ningún paso que corresponda a la pérdida de agua, pero muestran que los complejos gradualmente se descomponen con pérdida de virtualmente todo residuo orgánico entre 400 y 300° respectivamente. Estudios similares en isonicotinato de Cu(II) tetrahidratado y dipicolinato de Cu(II) tetrahidratado revelan pérdida de peso correspondiente a la pérdida de agua, en rangos de temperatura de 120-160 y 60-150° respectivamente; temperaturas mayores conducen a la descomposición térmica de los complejos anhidros.

Las propiedades magnéticas de complejos de Cu(II), magnéticamente diluidos han aportado relativamente poca ayuda para distinguir especies octaedro distorsionado, cuadrado plano y pseudo tetraedro, debido a que no hay diferencia entre ellos cuando tienen propiedades magnéticas y cuando no las tienen. Solamen-

te en el caso de estereoquímica tetraédrica regular, deberá ser - el momento magnético ( $\mu_{eff}$ ) significativamente dependiente de la temperatura. Similares consideraciones deben aplicarse a complejos de Ag(II). Complejos de Ag(II) cuadrado plano tienen bandas asociadas con transiciones  $d \rightarrow d^*$  cercanas a  $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , las bandas en esta región apoyan una estructura cuadrada plana para los complejos de Ag(II) con ácidos nicotínico e isonicotínico.

En el caso del picolinato es generalmente aceptado - que los complejos son simples quelatos del tipo mostrado en la figura (C).

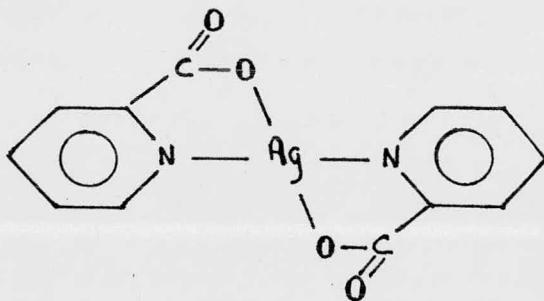


Fig. C

En cuanto a las estructuras del nicotinato e isonicotinato, se han propuesto dos formas basadas en la estructura cuadrada plana: Dimérica (fig. D) y Polimérica (fig. E), con la formación de láminas o capas en dos dimensiones.

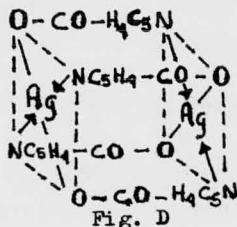


Fig. D



unir. Los datos de R.X. e I.R. demuestran que la posición de los grupos es adecuada para dar origen al nicotinato de Ag(II) de acuerdo con la figura (I).

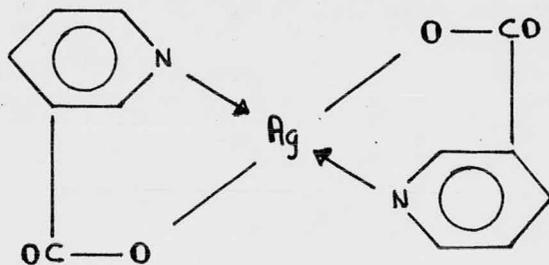


Fig. I

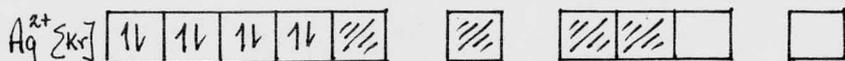
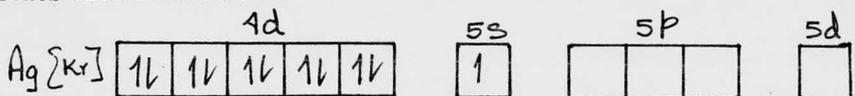
Como resultado de la posición más alejada de los grupos donadores de pares de electrones en el ácido nicotínico, se tiene una disminución relativa en la estabilidad del nicotinato de Ag(II), y se supone que esta disminución de estabilidad es debida a la tensión que hay en la molécula de nicotinato de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

Debido a que la mayoría de los autores apoyan la estructura cuadrada plana y también a lo anteriormente mencionado se le atribuye al isonicotinato de Ag(II) la forma polimérica (fig. E), haciendo notar que los estudios realizados hasta ahora no han sido suficientes para definirla. Empero tomando en cuenta que las posiciones 1 y 4 de los grupos -N y -COO del ácido isonicotínico (fig. H), las cuales dificultan la formación del complejo, se ve como la más probable, la polimérica (fig. E), debido a

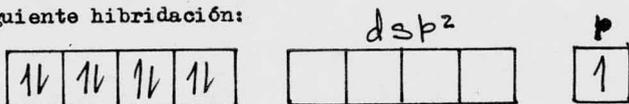
la baja solubilidad de este complejo tanto en agua como en disolventes orgánicos.

El nicotinato de Ag(II) es un complejo intermetálico de tipo penetrante en donde el electrón desapareado tiene una penetración muy alta y por lo tanto está localizado dentro del ión  $Ag^{+2}$ , de lo que se puede concluir que la hibridación que tendría será  $dsp^2$  o  $sp^2d$ . Este electrón desapareado que contiene la plata (II), produce que el complejo sea paramagnético, siendo esta propiedad independiente de la hibridación que tenga; las configura-

ciones electrónicas son:



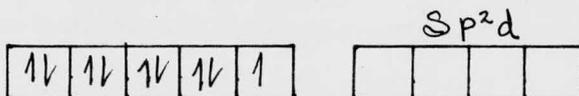
dando la siguiente hibridación:



o bien la siguiente



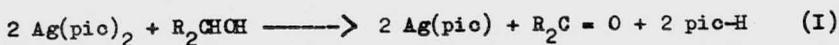
obteniéndose:



## 2.2. OXIDACION DE ALCOHOLES

Agentes complejantes tal como el ácido picolínico — permite el aislamiento de compuestos de Ag(II), ofreciendo así la posibilidad de estudiar la actividad oxidante del estado Ag(II). Así por ejemplo el picolinato de Ag(II) y el AgO, convierten alcoholes bencílicos a aldehídos (en algunos casos se obtiene parte del ácido cuando se usa AgO), con cada uno de los reactivos los alcoholes se oxidan más lentamente que las aminas, reportándose que el picolinato de Ag(II) es mejor oxidante que el AgO.

La oxidación de alcoholes con picolinato de Ag(II) — reportada en 1969 por Clarke, Hampson, Lee, Morley y Scanlon (19) ocurre rápidamente en condiciones neutras y a temperaturas moderadas. La reacción completa se puede escribir de la siguiente manera como en (I).



(pic) = picolinato.

Aun cuando la velocidad de reacción se altera por la naturaleza del solvente (por ejemplo el uso del dimetilsulfóxido, generalmente conduce a una reacción más rápida) se encuentra que la reacción procede bastante satisfactoriamente en agua no obstante la naturaleza heterogénea del sistema (en este caso se simplifica la separación del producto). Los productos volátiles pueden

ser extraídos por medio de una corriente de nitrógeno y los productos menos volátiles son aislados por extracción con un solvente adecuado, siendo la reacción rápida en un rango de temperatura de 30-70°C.

Los alcoholes secundarios se convierten en cetonas - con altos rendimientos, pero los rendimientos son más altos cuando se obtienen aldehídos a partir de alcoholes primarios, con insignificante oxidación a ácidos. La identificación de los productos se puede confirmar en cada caso por propiedades físicas, comparación cromatográfica, formación de derivados, y/o examen de infrarojo, así como el espectro de resonancia magnética protónica.

Syper (44) describió el uso del AgO como oxidante, - solo que las condiciones empleadas (ácidos concentrados calientes) son muy severas, a diferencia de los trabajos realizados por Clarke (19), en donde el AgO fué empleado como oxidante útil en condiciones neutras o suavemente alcalinas.

Las oxidaciones con ácido crómico puede dar buenos - rendimientos, solo que se requieren condiciones ácidas y además - se forman ésteres como subproductos que a menudo reducen los rendimientos, a menos que el aldehído pueda ser separado rápidamente de la mezcla. Cromato de t-butilo y trióxido de cromo en piridina son más fáciles de lograr, solo que ocasionalmente puede resultar peligroso. El dióxido de manganeso a menudo se puede aplicar para alcoholes bencílicos y alílicos, así como también puede, en ciertos casos oxidar sistemas saturados si es empleado un gran exceso

de oxidante. Las condiciones fuertemente básicas de la oxidación de Oppenauer conducen a condensación y polimerización del aldehído. Una variedad de otros reactivos incluyen complejos de dióxido de selenio, peróxido de níquel, tetraóxido de nitrógeno, plomo (IV), talio (III) y mercurio (II), etc. se pueden usar para estas conversiones, a menudo es útil solamente con alcoholes bencílicos.

La influencia de la estructura en la velocidad de oxidación se puede observar en algunos alcoholes alifáticos, bajo condiciones relativas comparables a etanol como estandar, se puede ver que la velocidad disminuye con el incremento en la longitud de la cadena. Para alcoholes primarios y secundarios, los alcoholes primarios son oxidados más rápidamente que los alcoholes secundarios.

Por otra parte se sabe de el efecto de varios substituyentes sobre la velocidad de oxidación de alcoholes bencílicos referidos al alcohol bencílico. Está claro que la reacción se facilita por los grupos donadores de electrones y se retarda por substituyentes atrectores de electrón. Es interesante notar que el efecto de una función beta-origenada incrementa la velocidad de oxidación en forma superior al esperado por una molécula estérica de similar tamaño.

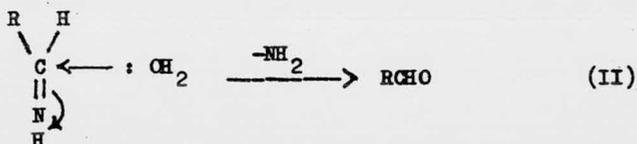
En estudios de la velocidad de oxidación aproximada de algunos alcoholes beta-alcoxi, o beta-aciloxi, comparados con etanol como estandar, se puede ver que el 2-etoxietanol, por ejemplo, es oxidado considerablemente más rápido que el alcohol n-amf

lico cuando son aproximadamente equivalentes estéricamente.

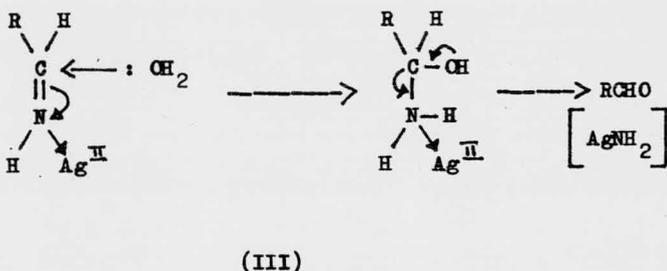
La oxidación se lleva a cabo por medio de un mecanismo de transferencia de electrón en la esfera de coordinación como consecuencia del intercambio de un ligando del ácido picolínico - por un OH o un ligando agua, o sea que los grados de reacción observados para alcoholes alifáticos puede presentar el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

2.3. OXIDACION DE AMINAS

Varios tipos de compuestos orgánicos se oxidan por plata bivalente, empleada en la forma de picolinato de Ag(II). En su papel como oxidante de algunas aminas, Bacon y Hanna (3), (4), indicaron que, cuando aminas del tipo R - CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> se oxidaron por este reactivo, se produjo el aldehído y su formación en estos casos parece evidente que procede vía un intermediario imina, la cual sufre una hidrólisis o sea un estado libre, según la ecuación (II):

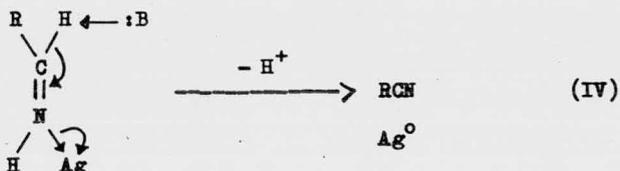


o por un proceso de ayuda de la plata como en (III).



De las experiencias de algunos otros sistemas parece

razonable que un tercer proceso compite con estas, es decir la oxidación por el nitrilo según la ecuación (IV)



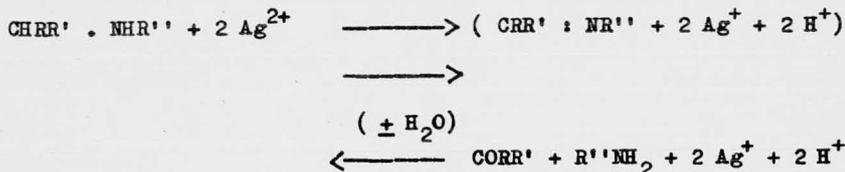
y la relativa proporción del proceso de competición, supuestamente determina la razón de los productos.

En muchas de las oxidaciones descritas por Bacon y Hanna (3), (4), los aldehídos se obtuvieron con rendimientos menores al 20 %. En la oxidación de aminas del tipo  $\text{R-CH}_2\text{NH}_2$  donde R = alquilo, confirmaron la formación del aldehído en cada caso con bajos rendimientos. Sin embargo el mayor producto en cada caso fué el nitrilo y realmente para estas aminas la reacción representa un buen método para la síntesis de nitrilos.

La comprobación de los experimentos realizados por Bacon y Hanna (3), (4), fueron hechos por Lee, Parkin y Shaw (30) para la preparación de compuestos que contienen un substituyente amino primario o secundario en un átomo de carbono saturado, es necesaria la presencia de un átomo de hidrógeno alfa. Por este método, algunas veces es posible obtener iminas a partir de aminas secundarias, y en otros casos ellas son posibles intermediarios en la oxidación. Las reacciones completas se pueden formular como en (V) y en (VI) para aminas primarias y secundarias respectivamente.



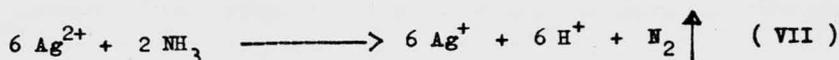
( V )



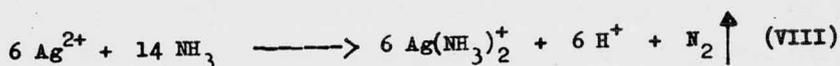
( VI )

Muchas de las aminas examinadas fueron líquidas o sólidas de bajo punto de fusión, siendo oxidadas en agua a una temperatura de 0-70°C con el oxidante presente como una suspensión agitada. El progreso de la reacción se observa por el cambio de color del sólido de rojo a blanco. Si la substancia que se va a oxidar es un sólido a la temperatura de reacción, o es insoluble en agua, se puede usar un disolvente orgánico polar como medio de reacción; no se ha examinado esta modificación pero es evidente que la selección del disolvente influye en el rendimiento del producto, y que en algunos casos, por ejemplo con etanol o dioxano, ocurre una lenta oxidación del disolvente. Cuando se usó petróleo o benceno como disolvente, no hubo oxidación de la amina en los casos que fueron examinados.

La vigorosa reacción entre el picolinato de plata y amoníaco acuoso frío produce nitrógeno, teóricamente de acuerdo a la ecuación (VII):



esto se estableció, no obstante, que un gran exceso de amoníaco - fué requerido para obtener una mol de gas  $\text{N}_2$  desprendido, esto indica que es necesario tener seis equivalentes de  $\text{Ag(II)}$  y 2-3 moles de  $\text{NH}_3$ , obteniéndose así la  $\text{Ag(I)}$  con el consecuente cambio de color que indica el paso de  $\text{Ag(II)}$  a  $\text{Ag(I)}$ . Pero la  $\text{Ag(I)}$  generada en la oxidación requiere coordinar fuertemente con el amoníaco para dar origen a los iones  $\text{Ag(NH}_3)_2^+$ , por lo tanto se necesitan de 11-12 moles de  $\text{NH}_3$  para estabilizar la reacción con picolinato de plata. Así se explican los resultados experimentales de acuerdo con la ecuación (VIII):



consideraciones similares se pueden aplicar a la oxidación de aminas.

Los rendimientos de compuestos carbonílicos son bajos cuando se obtienen a partir de aminas primarias de bajo peso molecular, insignificantes para las de altos pesos moleculares, y moderados para ciclohexilamina y bencilamina.

Dos factores que pueden influir en la oxidación son, la habilidad de una amina particular para desplazar al ácido pícico como ligando del complejo de Ag(II) cuadrado plano; y la capacidad por la cual la amina es inmovilizada por la formación del complejo con iones  $Ag^+$  como resultado de la oxidación. En el caso de la oxidación de la 3,5,5-trimetilhexilamina se encontró un resultado anormal que corresponde a la pérdida de cuatro átomos de hidrógeno,  $RCH_2 \cdot NH_2 \longrightarrow RCN$ , y semejante deshidrogenación se conoce que ocurre bajo condiciones de catálisis heterogénea en la fase gaseosa.

Para obtener una molécula del aldehído o cetona y una de la amina primaria, se emplea una molécula de amina secundaria, excepto en el caso en que el intermediario imina es estable. En el caso de la preparación de la 2,5-dimetil- $\Delta^1$ -pirrolina de la correspondiente pirrolidina, la estabilidad es debida a la estructura cíclica. La deshidrogenación de aminas cíclicas terciarias a iminas con acetato de mercurio es bien conocida, y este método se puede aplicar a aminas cíclicas secundarias. El rendimiento obtenido de la pirrolina por oxidación con Ag(II) fué el mismo que el reportado en la oxidación por mercurio, cuando se aisló la imina de la oxidación obteniéndose con alto rendimiento, este fué el mismo que el producto obtenido por condensación de la correspondiente amina primaria y aldehído, lo cual demuestra que la estabilidad de aldiminas es grandemente influenciada por la naturaleza del grupo alquilo atacado y que la cadena de ramificación es

un factor favorable. Sin embargo se puede llegar a obtener iminas de cadena abierta como producto final de la oxidación de aminas, aunque los casos son muy raros. De la oxidación de una amina secundaria con una estructura asimétrica, pueden resultar dos compuestos carbonílicos, por ejemplo,  $\text{CH}_2\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{R}'$  puede dar - los aldehídos  $\text{RCHO}$  y  $\text{R}'\text{CHO}$ , no siendo este el caso si uno de los substituyentes alquilo no contiene hidrógeno alfa, como en el - caso del  $\text{CH}_2\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CR}'_3$  dando solamente  $\text{RCHO}$ . Aminas secunda-rias del segundo tipo conteniendo un grupo t-alquilo, se pueden preparar con gran rendimiento de la correspondiente amina prima-ria t-alquílica.

Pruebas con otros oxidantes metálicos-multivalentes resultaron no ser útiles, o inferiores al picolinato de plata, - cuando se usaron en experimentos comparativos. El acetato mercúrico dá bajos rendimientos de cetonas o aldehídos con la di-s-bu-tilamina, la dibencilamina, o el 2-bencilamino-2,4,4-trimetilpen-tano.

Las oxidaciones con picolinato de plata probablemen-te ocurren en la interfase sólido-disolvente, por el proceso de transferencia de un solo electrón, como consecuencia del despla-zamiento de un ligando ácido picolínico por una molécula de ami-na primaria o secundaria. Hay evidencias que las oxidaciones ho-molíticas involucran un radical formado por la pérdida de hidró-geno del átomo de carbono alfa, como se sugiere en la ecuación - (IX); previa producción del radical positivo anteriormente postu



### 3. EXPERIMENTACION

#### 3.1. PREPARACION DEL ISONICOTINATO DE PLATA (II).

Técnica "A" .- Se disuelven 1.87 g del ácido isonicotínico en 100 ml de agua hirviendo y se trata con una solución de nitrato de plata (0.87 g en 5 ml de agua), se enfría y se separa un precipitado fino de la sal de plata (I).

Esta solución se pone en agitación constante y se le agrega gota a gota una solución de peroxidisulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ), preparada con 3 g de peroxidisulfato en la mínima cantidad de agua, la agitación se continúa por 4 hrs. en frío y este precipitado toma color rojo-ladrillo, se filtra y seca.

Técnica "B" .- Se pone el oxidante peroxidisulfato de potasio -- (1.2 g en la mínima cantidad de agua) en agitación, se le agrega simultáneamente (molidos) 0.5 g del ácido isonicotínico y 0.34 g de nitrato de plata en la mínima cantidad de agua. Aparece una coloración naranja que cambia enseguida a rojo-ladrillo y se sigue agitando durante 10 minutos. Se filtra y seca el producto.

Técnica "C" .- Se disuelve el peroxidisulfato (3 g) en aproximadamente 50 ml de agua. Por otra parte se muelen 1.87 g del ácido con 0.87 g de nitrato de plata hasta obtener un polvo fino. Una vez completamente disuelto el peroxidisulfato y en agitación constante se le agrega la mezcla del ácido y el nitrato.

La mezcla toma una coloración naranja, se deja agitar durante 15-20 minutos, hasta que desaparezcan los gránulos blancos de  $\text{Ag(I)}$  y se forme un precipitado rojo-ladrillo, se filtra, lava y seca.

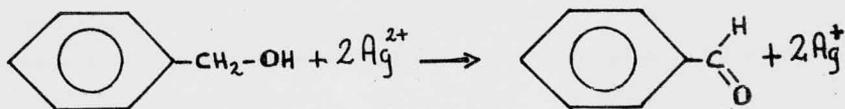
Las técnicas anteriores "A" y "B" se encontraron en la literatura (8) y (24) respectivamente, pero la "C" se obtuvo por experiencias en el laboratorio.

### 3.2. TECNICA DE OXIDACION DE ALCOHOLES

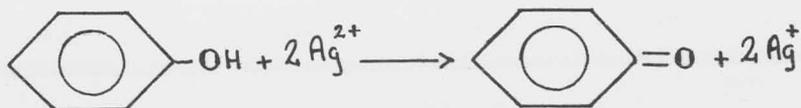
Un mililitro del alcohol por oxidar, ya sea primario o secundario, junto con 2 g de isonicotinato de Ag(II), en presencia de 15 ml de agua, se agita constantemente a baño María a 40°C en un matraz de dos bocas (24/40) completamente sellado, y por el cual se hace pasar una corriente de nitrógeno para evitar pérdidas por evaporación en la obtención del derivado. La corriente de nitrógeno se lleva hacia un vaso de precipitado en el cual se hace burbujear en una solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina, donde se obtiene cierta cantidad de precipitado amarillo que, junto con el que se obtiene en el matraz, se filtra, se lava y se seca. Posteriormente se purifica por recristalización en etanol, se seca y se pesa para obtener su rendimiento.

Cabe mencionar que el progreso de la reacción, se observa por el cambio de coloración de rojo-ladrillo del isonicotinato de Ag(II), a blanco del isonicotinato de Ag(I), siendo el tiempo de reacción de aproximadamente 20 minutos, en los alcoholes utilizados en esta parte experimental.

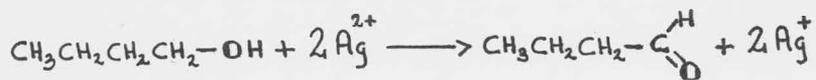
Las reacciones que se llevan a cabo son en (XII) para bencílico, en (XIII) para ciclohexanol y en (XIV) para el n-butílico.



( XII )

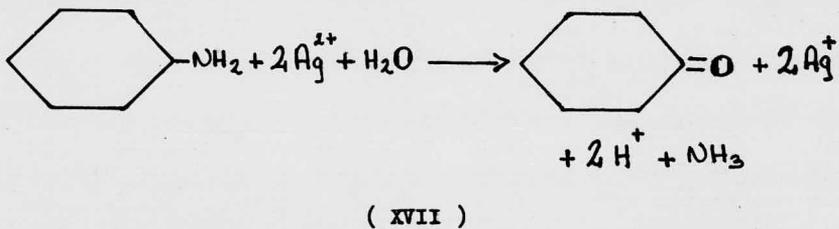
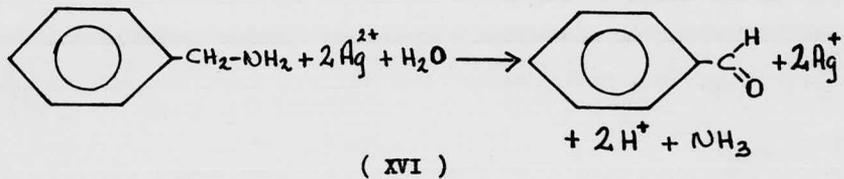


( XIII )



( XIV )





4. RESULTADOS

4.1. RESULTADOS EN LA SINTESIS DE ISONICOTINATO DE Ag(II).

Rendimiento en la síntesis del isonicotinato de Ag(II).	Reportado		Experimental
	35.5 %	(24)	15 %
	83 %	(8)	
Analisis de la cantidad de plata en el complejo.	30.60 % (28)		Determinación Gravimétrica. 30 %
Bandas en el espectro de I. R. del isonicotinato de Ag(II).	( 1000-400 $\text{cm}^{-1}$ )	( 1800-1500 $\text{cm}^{-1}$ )	EXP.
	970 (Débil)	1613 ( COO)	1611 (M.F.)
	890 "	1595 (Fuerte)	1550 "
	884 "	1550 "	1495 ( D )
	862	1500 (Débil)	1050 ( M )
	807 "		1030 "
	800 "		880 ( D )
	764 (Fuerte)		860 "
	714 "		840 ( F )
	686 "		770 ( M )
	552 (Débil)		780 "
	512 ( M.D.)		760 "
	493 (Fuerte)		700 ( F )
	413 (Débil)		620 ( D )
			512 "
( 28 )	( 24 )		

Bandas en	( 1000-400 $\text{cm}^{-1}$ )	( 1800-1500 $\text{cm}^{-1}$ )	EXP.
el	863 (Fuerte)	1705 (Fuerte)	1710 (F)
espectro	770 ( M.F. )	1620 (Mediano)	1625 (M)
de	704 (Fuerte)	1565 "	1560 (D)
I.R.	680		1030 (F)
del	493 (Fuerte)		860 "
ácido	417		768 "
isonicotínico.			700 (M)
			679 (D)
			493 (F)
	( 28 )	( 24 )	

4.2. RESULTADOS DE LA OXIDACION DE ALCOHOLES

Alcohol	Producto	D E R I V A D O S		REND.
		P.F. Rep.	P.F. Exp.	
Bencílico	Benzaldehído	237°C	235°C	25 %
Ciclohexanol	Ciclohexanona	162°C	163°C	10.6 %
n-Butílico	Butiraldehído	122°C	121°C	15 %

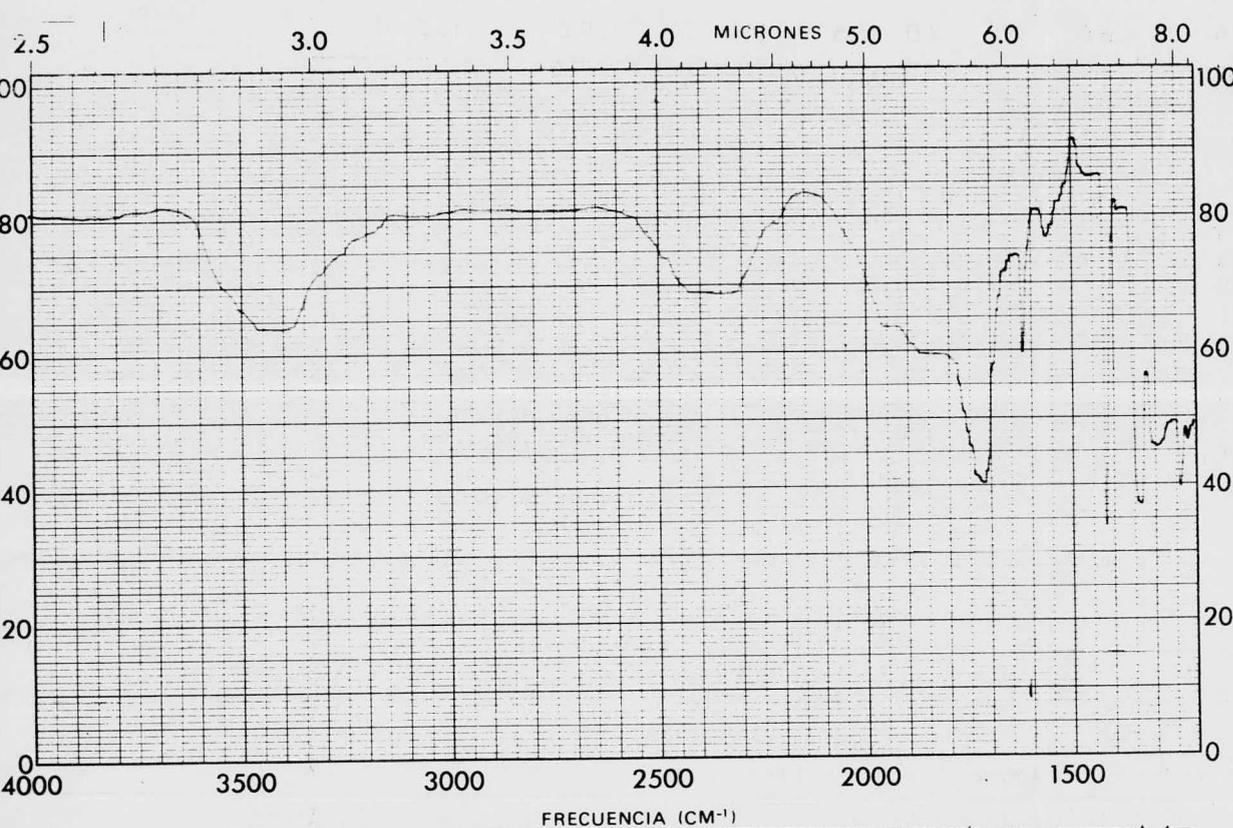
4.3. RESULTADOS DE LA OXIDACION DE AMINAS.

Amina	Producto	D E R I V A D O S		REND.
		P.F. Rep.	P.F. Exp.	
D <sub>1</sub> butilamina	Butiraldehído	122°C	120°C	17 %
Bencilamina	Benzaldehído	237°C	236°C	25 %
Ciclohexil- amina	Ciclohexanona	162°C	163°C	11 %

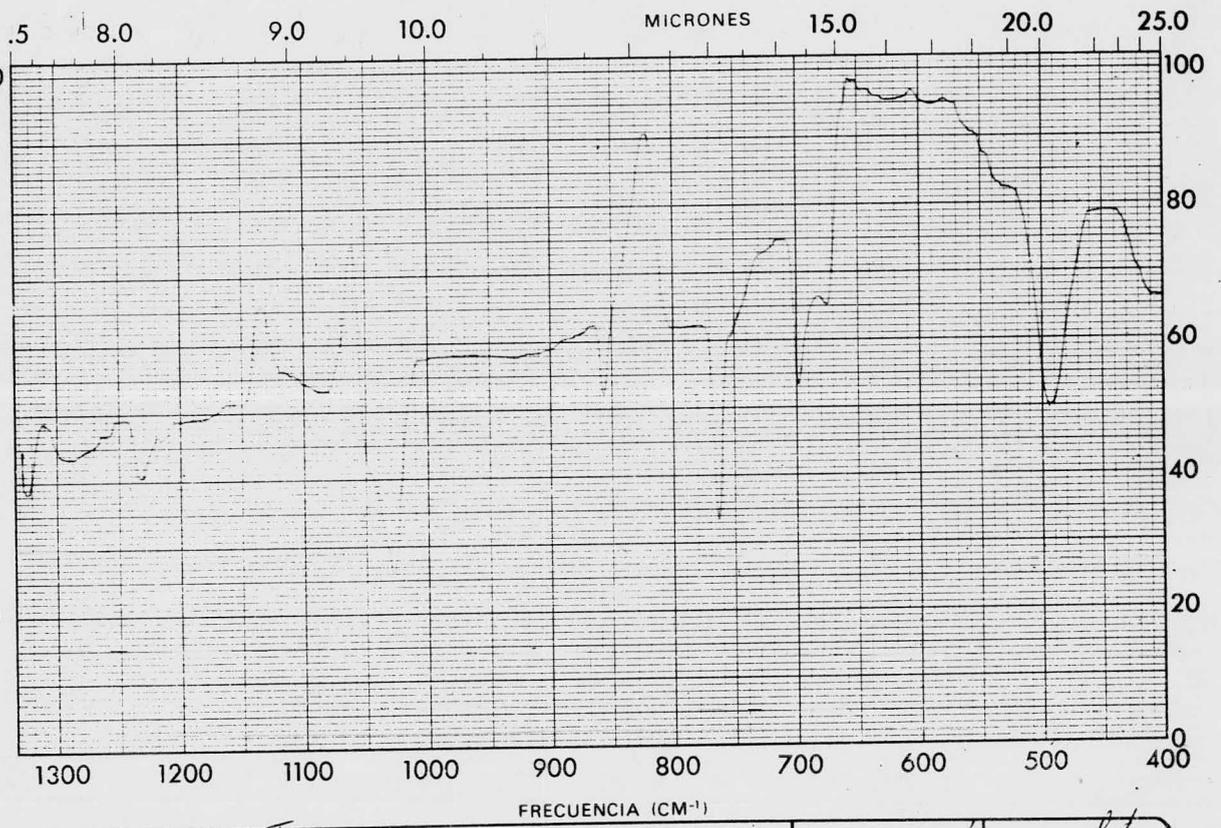
5. ESPECTROS

5.1. Espectro de I. R. del ácido isonicotínico.

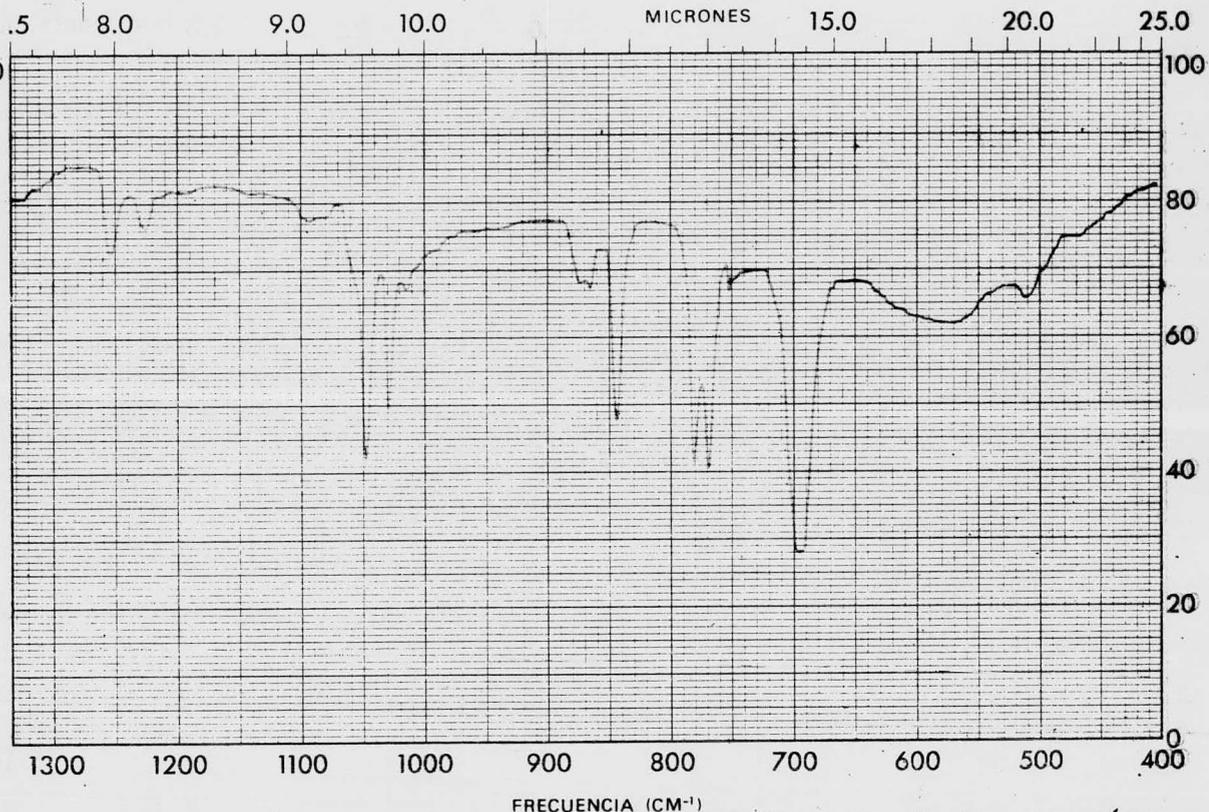
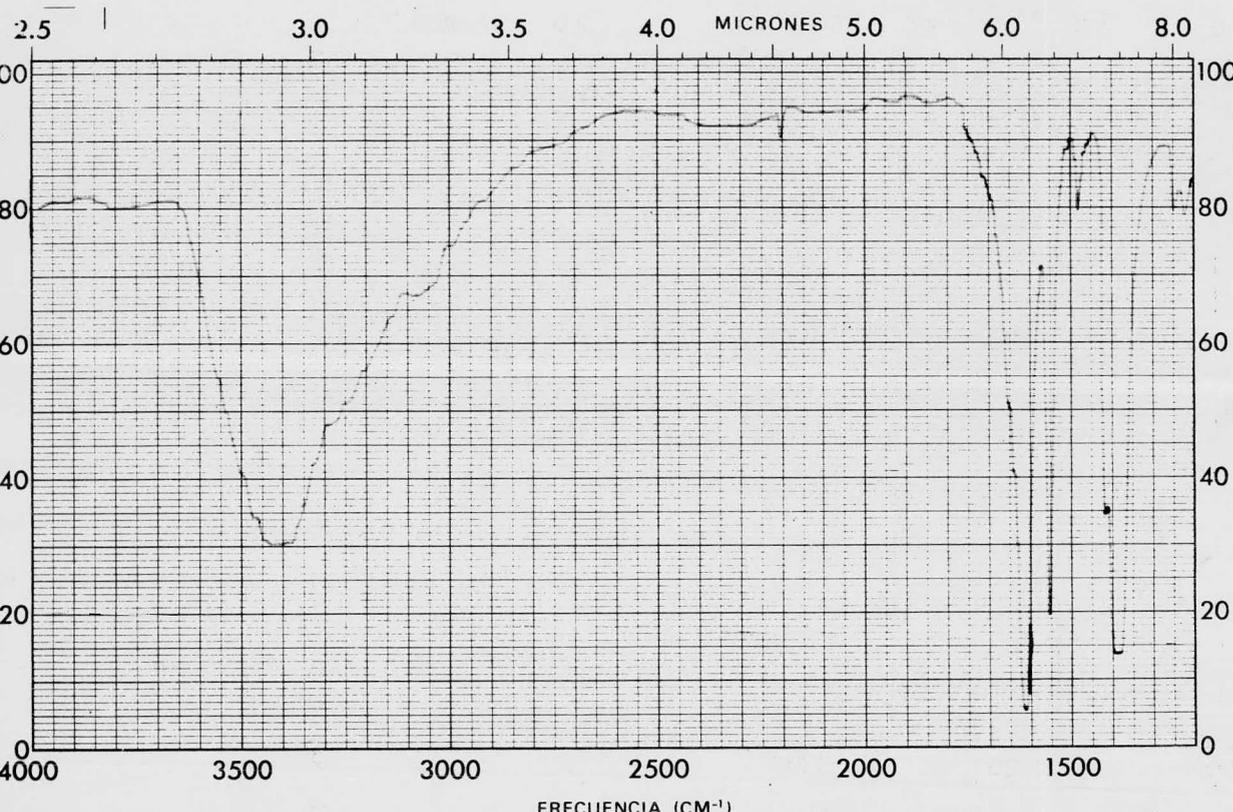
5.2. Espectro de I. R. del isonicotinato de Ag(II).



MUESTRA	<i>Cu. Suroeste</i>	CURVA Nº	<i>25-257</i>	VEL DE BARRIDO	<i>Auto</i>	OPERADOR	<i>del</i>
ORIGEN	<i>Ma del P. Almas</i>	CONC.	—	RENDIJA	<i>C</i>	FECHA	<i>13/IV/78</i>
SOLVENTE	—	ESPESOR DE CELDA	—	COMENTARIOS	<i>partida</i>		
		REFERENCIA	<i>cu</i>				



MUESTRA	<i>Cu. Suroeste</i>	CURVA Nº	<i>25-257</i>	VEL DE BARRIDO	<i>Auto</i>	OPERADOR	<i>del</i>
ORIGEN	<i>Ma del C. Almas</i>	CONC.	—	RENDIJA	<i>C</i>	FECHA	<i>13/IV/78</i>
SOLVENTE	—	ESPESOR DE CELDA	—	COMENTARIOS	<i>partida</i>		
		REFERENCIA	<i>cu</i>				



MUESTRA	2 polvo rojo	CURVA Nº	24923	VEL. DE BARRIDO	Aut	OPERADOR	Al
ORIGEN	Ma. del C. Almas	CONC.	—	RENDIJA	1	FECHA	3 mayo 78
SOLVENTE	KBr	ESPESOR DE CELDA	—	COMENTARIOS	—		
		REFERENCIA	Aut				

MUESTRA	2 polvo rojo	CURVA Nº	24923	VEL. DE BARRIDO	Aut	OPERADOR	Al
ORIGEN	Ma. del C. Almas	CONC.	—	RENDIJA	1	FECHA	3 mayo 78
SOLVENTE	KBr	ESPESOR DE CELDA	—	COMENTARIOS	—		
		REFERENCIA	Aut				

## 6. CONCLUSIONES

De la práctica experimental realizada en la preparación del isonicotinato de  $Ag(II)$ , se puede concluir que las técnicas encontradas, no dan los resultados esperados, siendo necesaria la presencia del oxidante ( $K_2S_2O_8$ ) en solución, y agregarle la mezcla de nitrato de plata y el ácido isonicotínico, pues de no hacerse así, no se lleva a cabo la completa oxidación de  $Ag(I)$  a  $Ag(II)$ , obteniéndose por lo tanto el producto final impurificado y, debido a la insolubilidad del mismo en agua y en disolventes orgánicos se impide su eliminación, o bien la formación del complejo es mínima y los reactivos quedan en solución observándose una enturbiaación en dicha solución y nó el precipitado.

El tiempo de reacción no debe ser mayor de 20 minutos, ya que esto ocasionaría la descomposición del complejo, porque la agitación y la exposición prolongada a la luz provocan la ruptura de la molécula y la reducción de la  $Ag(II)$  formada. De esto se puede concluir que las posiciones de los grupos  $-N$  y  $-COO$  ( 1 : 4 ) en el ligando isonicotinato producen gran inestabilidad a la luz en el complejo.

También se concluye que las propiedades oxidantes del isonicotinato, son las mismas que el picolinato y nicotinato de  $Ag(II)$ .

Por último, la oxidación de alcoholes y aminas con isonicotinato de  $Ag(II)$  no es un buen método para la obtención ( o síntesis ) de aldehídos y cetonas, debido a los bajos rendimientos que se obtienen.

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

- 1.- Anagnostopoulos, A., Matthews, R. and Walton, R. Studies on metal carboxylates. Part II. Cobalt (II) and - Nickel (II) complexes of certain Pyridine Carboxylic - Acids and Pyridine-3-sulfonic acid: Magnetic and Spectral Studies. Can. J. Chem., 50, (9), 1307, (1972).
- 2.- Andreregg, G. Pyridine Derivatives as Complex Formers. I. Pyridine-Carboxylic Acids. Helv. Chim. Acta., 43, 414, (1960).
- 3.- Bacon, R.G.R. and Hanna, W.J.W. Oxidations by Argentic Picolinate. Proc. Chem. Soc., 305, (1959).
- 4.- 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, (1965).
- 5.- Bailar, J.C. The Oxidation States of Silver. J. Chem. Ed., 21, 523-5, (1944).
- 6.- Banerjee, B. and Ray, P. Bipoisitive Silver Nicotinate. Science and Culture (India)., 20, 613-14, (1955).
- 7.- Banerjee, B. An X-Ray Study on Bivalent Silver and Copper Nicotinate Compounds. Indian J. Phys., 29, 357-60 (1955).
- 8.- Banerjee, B. and Ray, P. Complex Compounds of Bipoisitive Silver with Pyridine Carboxylic Acids. Part I. Argentic Nicotinate and Isonicotinate., J. Indian Chem. Soc., 33, (7), 503-6, (1956).
- 9.- Banerjee, B. and Ray, P. Complex Compounds of Bipoisitive Silver with Pyridine Carboxylic Acids. Part II. - Argentic Compounds of Pyridine Dicarboxylic Acids. J. Indian Chem. Soc., 34, (3), 207-12, (1957).

- 10.- Banerjee, B. and Ray, P. Complex Compounds of Bivalent Silver with Pyridine Carboxylic Acids. Part III. Argentate Compounds of Pyridine Tricarboxylic Acids. J. Indian Chem. Soc., 34, (12), 859-62 (1957).
- 11.- 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).
- 12.- Barbieri, G.A. Di un nuovo tipo di composti complessi L'Argento Bivalente. Atti. Accd. Lincei., 17, 1078-81, (1933).
- 13.- Burada, A. Sels D'argent Divalent. Annales Scientifiques des Universités de Jassy., 20, 71-4, (1935).
- 14.- Cernatescu, R. and Papafil. Sales complejas del ácido Nicotínico, Común. Acad. Rep. Populara Romane., 6, 731-6, (1954).
- 15.- Cervone, E. Espectro Electrónico de algunos complejos de  $Ag^{2+}$ . Anis. Chim. (Roma)., 52, 1167, (1962).
- 16.- Chackraburttty, D.M. and Banerjee, B. An X-Ray Study on Bivalent Silver and Copper Nicotinate Compounds. Indian J. Phys., 29, 357-60, (1955).
- 17.- Chackraburttty, D.M. An X-Ray Analysis of Bivalent Silver Nicotinate. Acta Cryst., 10, 128, (1957).
- 18.- Clarke, T.G., Hampson, N.A., Lee, J.B., Morley, J.R. and Scanlon, B. Oxidations Involving Silver. I. Kinetics - of the Anodic Oxidation of Silver in Alkaline Electrolytes. Can. J. Chem., 46, 3437-42, (1968).
- 19.- 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).

- 20.- Cox, E.G., Wardlaw, W. and Webster, K.C. The Stereochemistry of Quadricovalent Atoms: Copper and Silver. J. Chem. Soc., 775-81, (1936).
- 21.- D'Ascenzo, G., Wesley, W. Propiedades Térmicas de algunos Piridincarboxilatos Metálicos. Anal. Chim. Acta., 50, (1), 79-91, (1970).
- 22.- Drew, M., Matthews, R. and Walton, R. Studies on Co-ordination complex of silver (II). Part IV. Crystal and Molecular Structure of Silver (II) Bis (Pyridine-2,6-Dicarboxylate) Monohydrate. J. Chem. Soc. (A)., 1405-10, (1970).
- 23.- Drew, M., Matthews, R. and Walton, R. Studies on Co-ordination complexes of silver (II). Part VI. Crystal and Molecular Structure of Bis (Pyridine-2,3-Dicarboxylate) Silver (II) Dihydrate. J. Chem. Soc. (A)., 2959-62, (1971).
- 24.- 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).
- 25.- 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).
- 26.- Hampson, N.A., Lee, J.B., Morley, J.R., McDonald, K.I. and Scanlon, B. Oxidations involving silver-VII. The oxidation of aliphatic secondary amines at silver electrodes in alkali. Tetrahedron., 26, 1109-14, (1970).

- 27.- Hampson, N.A., Lee, J.B., Morley, J.R. and Scanlon, B. Oxidation involving silver. V. The Oxidation of primary Aliphatic Amines. Can. J. Chem., 47, 3729-36, (19-69).
- 28.- 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).
- 29.- Kuhn, H. The Nature of Bond Orbitals in Quadricovalent Complexes of Transition Elements. J. Chem. Phys., 16, 727-33, (1948).
- 30.- Lee, J.B., Parkin, C. and Shaw, M.J. Oxidations involving Silver - IX. Oxidation of Primary Amines by Silver (II) Picolinate. Tetrahedron., 29, 751-2, (1973).
- 31.- Matthews, R.W. and Walton, R.A. Studies on Co-ordination Compounds of Silver (II). Inorg. Chem., 10, (7), 1433-38, (1971).
- 32.- McMillan, J.A. Higher Oxidation States of Silver. Chem. Rev., 62, 65-80, (1962).
- 33.- McMillan, J.A. and Smaller, B. Paramagnetic Resonance of some Copper Complex Compounds. J. Chem. Phys., 35, 763-4, (1961).
- 34.- McMillan, J.A. and Smaller, B. Paramagnetic Resonance of some Silver (II) Compounds. J. Chem. Phys., 35, 1698-701, (1961).

- 35.- Murtha, D.P. and Walton, R.A. Studies on Co-ordination Complexes of Silver (II). VII. A Comparative Study of - the X-Ray Photoelectron Spectra of Complexes of Silver (II) and Silver (I) Containing Nitrogen Donor Molecules. Silver 3d and Nitrogen 1s Binding Energies. Inorg. Chem. 12, (2), 368-72, (1973).
- 36.- Noyes, A., Pitzer, K. and Dunn, C. Argentate Salts in acid solution. II. The Oxidation States of Argentate -- Salts. J. Amer. Chem. Soc., 57, (9), 1229-37, (1935).
- 37.- Noyes, A. and Kossiakoff, A. Argentate Salts in acid solution. III. Oxidation Potential of Argentous-Argentate Salts in Nitric Acid Solution. J. Amer. Chem. Soc. 57, (9), 1238-42, (1935).
- 38.- Olmos, M.C. Nicotinato de Plata (II) y su utilización en oxidación de Aminas. Tesis Fac. Química (U.N.A.M.) (1975).
- 39.- Park, L.J. Studies of complexes of Pyridine Carboxylic Acids. Dissertation Abst., 26, (12), 7023-4, (1966).
- 40.- 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).
- 41.- Scrocco, E. Contributo alla conoscenza dei complessi dell'argento mono e bivalente con la fenantrolina. Rendiconti Dell' Accademia Nazionale dei Lincei., 16 489-91, (1954).

- 42.- Spessard, J.E. Spectra of ions with 9d electrons-I. Spectra of Copper (II) and Silver (II) in Perchloric, Nitric, Sulfuric, and Phosphoric Acid Media. Spectrochimica Acta 25A., 731-48, (1969).
- 43.- Sugden, S. Magnetism and Valency. Part I. Copper and Silver Compounds. J. Chem. Soc., 161-70, (1932).
- 44.- Syper, L. Oxidation with Silver Oxide. Tetrahedron Letters., 4193, (1967): J. Org. Chem., 32, 3865, (1967).
- 45.- Wasson, J.R. Higher Oxidation States of Silver-I. Picoline Complexes of Silver (II). J. Inorg. Nucl. Chem., 28, (10), 2201-3, (1966).