

DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA FARMACEUTICA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

INFLUENCIA DEL TRITON X-100
SOBRE LAS ONDAS POLAROGRAFICAS
DEL DITIOCARBAMATO SODICO DERIVADO DE EFEDRINA

Colodro J.A., Crovetto G., Gómez M.I. y Thomas J.

RESUMEN

El estudio polarográfico del ditiocarbamato sódico derivado de efedrina indica que el producto de la reacción es adsorbido fuertemente en la superficie de la gota de mercurio. La adición de Triton X-100 previene la formación de la capa insoluble que se forma en medio acuoso.

SUMMARY

The polarographic behavior of sodium dithiocarbamate of ephedrine reveal that the product of the anodic reaction is strongly adsorbed at the mercury drop. It can be assumed that the adsorption of Triton X-100 prevent the formation of the insoluble film that is formed in aqueous media.

INTRODUCCION.-

El estudio polarográfico de ditiocarbamatos ha sido abordado, entre otros, por Halls (1, 2), Zahradnik (3, 4) y Gregg (5). En la presente memoria se hace una descripción del comportamiento polarográfico del ditiocarbamato sódico derivado de efedrina. A diferencia de una comunicación anterior (6), aquí se han seguido las reacciones electrónicas en medio Mc Ilvaine, adicionado de Triton X-100, lo que ha permitido mejorar las condiciones del trabajo reseñado y ha servido para confirmar aquellos resultados y la naturaleza de los procesos fisicoquímicos implicados.

PARTE EXPERIMENTAL.-

Reactivos e instrumental.-

Oscilopolarógrafo Chemtrix SSP-3. Polarógrafo Radiometer PO4.- Potenciómetro Radiometer pH 26. Termostato Selecta $\pm 0,1^\circ$.

El ditiocarbamato sódico derivado 2-metilamino-1-fenilpropano-1-ol se obtuvo por reacción de clorhidrato de efedrina con S_2C en medio acuoso conteniendo NaOH. El producto fue recristalizado en acetona y caracterizado mediante análisis elemental, termogravimétrico y espectroscopía IR y electrónica (6).

RESULTADOS Y DISCUSION.-

Las ondas polarográficas del ditiocarbamato derivado de efedrina, registradas en medio acuoso, presentan dificultad en la medida, tal como se aprecia en la fig. 1. Experiencias previas indicaron que la presencia de un tensoactivo en el medio mejoraba sensiblemente la forma de la onda. En la presente des-

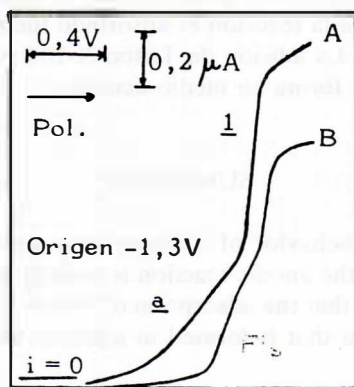
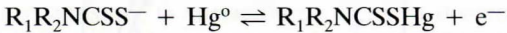


Fig. 1.- Polarogramas de disoluciones de ditiocarbamato en amortiguador Mc Ilvaine, pH 8,16: A) $c=0,5$ mM, en ausencia de tensoactivo; B) $c=0,5$ mM, con Triton X-100.

cripción se ha utilizado Triton X-100 especial para polarografía, al 0,004%, porcentaje que resultó el más adecuado en las condiciones experimentales de registro de los polarogramas. La presencia de Triton X-100 posibilita la medida de la onda a pudiéndose, en consecuencia, estudiar el carácter de dicha onda y obtener parámetros polarográficos de interés.

Se registraron los polarogramas correspondientes a disoluciones de ditiocarbamato de concentraciones comprendidas entre $1,3 \cdot 10^{-5}$ y $1,4 \cdot 10^{-3}$ M en amortiguador Mc Ilvaine, pH 8,16, conteniendo 0,004% de Triton X-100. Se observa que a concentraciones inferiores a 10^{-4} M se manifiesta solamente una

onda, \underline{a} , cuya intensidad crece con la concentración, manteniéndose constante a concentraciones superiores a $3,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Hasta alcanzar este límite, la intensidad de la onda es proporcional a la raíz cuadrada de la altura eficaz del depósito de mercurio. La representación de $\log(i/i_d - i)$ frente al potencial aplicado, en el polarograma correspondiente a una concentración $5,4 \cdot 10^{-5} \text{M}$, permite determinar el número de electrones implicados en el proceso, que resultó 1. La naturaleza anódica de las ondas puede atribuirse (5) a la siguiente reacción de oxidación



A concentraciones superiores a $3,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ se advierte la aparición de una nueva onda, $\underline{1}$, a potenciales más positivos, fig. 1. La suma de las intensidades de dichas ondas (i_t) es proporcional a la concentración, manteniéndose un valor constante a concentraciones superiores a $8 \cdot 10^{-4} \text{M}$, fig. 2. En este rango de con-

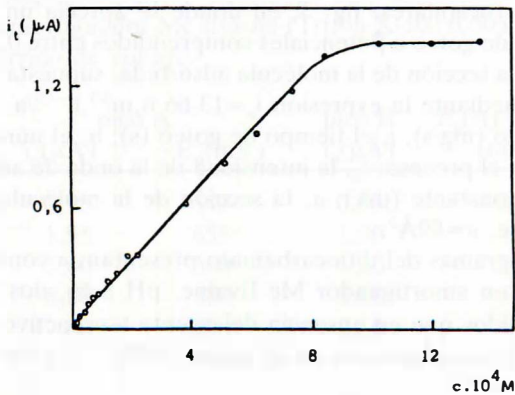


Fig. 2.- Variación de la intensidad de corriente en las ondas polarográficas de disoluciones de ditiocarbamato de diferentes concentraciones. Triton X-100 (0,004%).

centración, la intensidad de la onda \underline{a} resulta lineal con la altura eficaz del depósito de mercurio, lo que indica su naturaleza de onda de adsorción. Los valores de $E_{1/2}$ de dicha onda varían con la concentración y es posible aplicar el tratamiento propuesto por Laviron (7). Teniendo en cuenta que $E_{1/2}$ de la onda principal, $\underline{1}$, es prácticamente igual a E^0 , puede calcularse $E_{1/2}^a - E^0$ y obtener $\Delta E_{\text{experimental}}$, extrapolando para una fracción de superficie cubierta del electrodo igual a cero. Así, aplicando $\Delta E_{\text{exp.}} = -(RT/nF) \ln(b^0/b^R)$, donde b^0 y b^R son los coeficientes de adsorción de las formas oxidada y reducida respectivamente, ΔE_{exp} resultó -180 mV ($E_{1/2}^a = -630 \text{ mV}$, $E^0 = -450 \text{ mV}$). Se deduce por tanto, mediante la relación anterior, que $b_{\text{O}} \gg b_{\text{R}}$ e indica un predominio de la adsorción de la forma oxidada, hecho que resulta corroborado en el registro

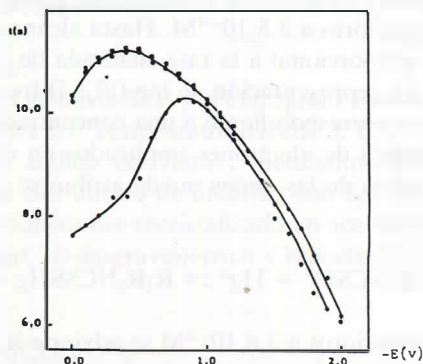


Fig. 3.- Curvas electrocapilares del electrolito de fondo (o), y de disoluciones de ditiocarbamato: (●) $c= 2.10^{-4}M$, $pH=8,16$; (□) $c=6,7.10^{-4}M$, $pH=3,9$. $T=17^{\circ}C$.

de las curvas electrocapilares, fig. 3, en donde se aprecia un fuerte decrecimiento del tiempo de goteo a potenciales comprendidos entre 0,0 V y -0,4 V.

El cálculo de la sección de la molécula adsorbida, supuesta una monocapa, puede realizarse mediante la expresión $i_a = 13,66.n.m^{2/3}.t^{-1/3}/a$, en donde m es el flujo de mercurio (mg/s), t , el tiempo de goteo (s); n , el número de electrones transferidos en el proceso; i_a , la intensidad de la onda de adsorción cuando ésta se mantiene constante (μA); a , la sección de la molécula (\AA^2). El valor medio obtenido fue, $a=89\text{\AA}^2$.

Los oscilopolarogramas del ditiocarbamato presentan, a concentraciones inferiores a $10^{-4}M$, en amortiguador Mc Ilvaine, pH 8,16, dos picos (A y B), fig. 4, mejor definidos que en ausencia del agente tensoactivo. La intensidad es proporcional a la concentración en el rango $1.10^{-5} - 6,4.10^{-5}M$. A concen-

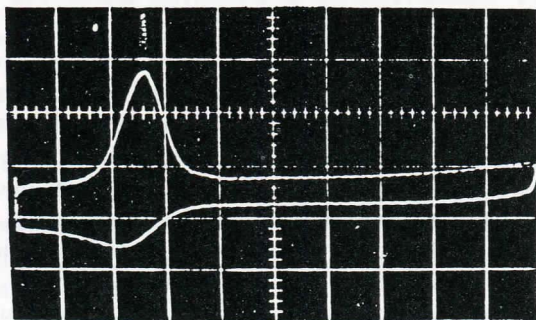


Fig. 4.- Oscilopolarograma de ditiocarbamato sódico derivado de 2-metilamino-1-fenilpropano-1-ol. $c=3,7.10^{-5}M$. $s=0,5\mu A/div$. Origen -0,4 V. $0.1V/div$. $t_r=2$ s.

traciones próximas a $2 \cdot 10^{-4}$ M aparece un nuevo pico, a potenciales más positivos que el pico A. El valor de la anchura del pico A, a mitad de la intensidad de pico (δ), se incrementa desde un valor de 78 mV, para una concentración 10^{-5} M, a 100 mV cuando la concentración es $5,5 \cdot 10^{-5}$ M, lo que indica el predominio de la fuerza de repulsión entre las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo (8).

Los datos correspondientes a los oscilopolarogramas registrados a diferentes velocidades de barrido de voltaje, se recogen en la tabla I, y muestran la proporcionalidad existente entre la intensidad de los picos A y B con la velocidad de barrido. Asimismo, la variación de E_p , y la disminución de $i_p(B)/i_p(A)$ con la velocidad, indica la naturaleza cuasi-reversible del proceso.

Las experiencias reseñadas confirman que el proceso electroquímico es del tipo $O \rightleftharpoons O_{(ads)}; O_{(ads)} + ne^- \rightleftharpoons R$.

TABLA I

Datos oscilopolarográficos obtenidos con disolución de ditiocarbamato $4,6 \cdot 10^{-5}$ M en amortiguador Mc Ilvaine (Triton X-100 0,006%) a diferentes velocidades de barrido de voltaje.

v (V/s)	pico A		pico B $i_p(\mu A)$	$E_p(A) - E_p(B)$ (mV)	$i_p(B)/i_p(A)$
	$i_p(\mu A)$	$-E_p(mV)$			
0,5	0,95	640	0,90	40	0,95
1,0	1,95	655	1,00	45	0,51
2,0	3,60	660	1,20	30	0,33
5,0	8,00	680	2,00	40	0,25
10,0	17,00	690	3,50	40	0,20

BIBLIOGRAFIA

- (1) Halls, D.J., Townshend, A., Zuman, P., *Anal. Chim. Acta*, 40, 459 (1968).
- (2) Halls, D.J., Townshend, A., Zuman, P., *Anal. Chim. Acta*, 41, 51 (1968).
- (3) Zahradnik, R., & Jensovsky, L., *Chem. Listy*, 48, 11 (1954).
- (4) Zahradnik, R., *Collection Czech. Chem. Commun.*, 21, 447 (1956).
- (5) Gregg, E.C., Tyler, W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4561 (1950).
- (6) Crovetto, G., Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 1980.
- (7) Laviron, E., *J. Electroanal. Chem.*, 63, 245 (1975).
- (8) Laviron, E., *Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.*, 52, 355 (1974).