

DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA FARMACEUTICA

POLAROGRAFIA OSCILOGRAFICA DEL DITIOCARBAMATO SODICO DERIVADO DE N,N-DIBENCILAMINA

G. Crovetto, L. Thomas, J.A. Blesa y J. Thomas

RESUMEN

Se ha aislado y caracterizado el ditiocarbamato sódico obtenido a partir de N,N-dibencilamina, S₂C y NaOH, con expresión de los espectros IR, electrónico y RMN.

Se ha estudiado la oxidación electroquímica sobre electrodo de gota de mercurio. Los datos oscilopolarográficos ponen de manifiesto que el producto de la reacción anódica se adsorbe intensamente sobre la superficie del electrodo indicador.

SUMMARY

The sodium dithiocarbamate produced by interaction of N,N-dibenzylamine, S₂C and NaOH is isolated and characterized on the basis of elemental analysis, IR, RMN and electronic spectra.

The electrochemical oxidation of dithiocarbamate in the dropping Hg electrode is studied. Oscillopolarographic data reveal that the products of the anodic reaction is strongly adsorbed at the mercury drop.

INTRODUCCION

Se han descrito aplicaciones de ditiocarbamatos de bencilaminas como herbicidas (1), fungicidas (2), agentes tuberculostáticos (3) y antimicrobianos (4), así como su utilización para determinar trazas de metales en materiales biológicos (5).

En trabajos anteriores (6-9) se han estudiado ditiocarbamatos derivados de sustancias de interés farmacológico, atendiendo preferentemente al comportamiento electroquímico a partir de metodología polarográfica. En la presente comunicación se describe la obtención y caracterización del ditiocarbamato sódico derivado de N-N dibencilamina, procediendo al estudio de los procesos implicados en su oxidación sobre electrodo de gotas de mercurio, mediante polarografía oscilográfica.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumental

Oscilopolarografo Chemtrix SSP-3. Potenciometro Radiometer pH 26. Termos-tato Selecta ($\pm 0, 1^{\circ}\text{C}$). Espectrofotómetro Beckman DU 2 y DBGT (UV). Pye Unicam SP1000 (IR). Equipo de análisis elemental Hermean-Morris. Equipo ATD y TG Netzsch GMBM. Medidor de punto de fusión Electrothermal Mark I. Espec-trómetro RMN Hitachi-Perkin-Elmer R-20B.

Obtención de ditiocarbamato sódico derivado de N,N-dibencilamina

Se ha partido de 6 ml. de N,N-dibencilamina, que se adicionan sobre 20 ml. de agua conteniendo $3 \cdot 10^{-3}$ moles de NaOH. Se realizaron a continuación adiciones de sulfuro de carbono en pequeñas fracciones, para evitar un aumento brusco de temperatura, hasta un volumen total de 8 ml. Todas las operaciones se efectuaron a temperatura ambiente y con agitación constante.

El filtrado se evaporó a sequedad, en vacío, a una temperatura inferior a 50°C . El residuo se lavó con eter, recristalizando sucesivas veces con acetona adicionada de unas gotas de benceno. Se obtuvieron así cristales de color blanco, correspon-dientes al ditiocarbamato sódico de N,N-dibencilamina. Se hicieron 5 determina-ciones del punto de fusión, que resultó constante e igual a 245°C .

RESULTADOS Y DISCUSION

La determinación del contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno, propor-cionó los siguientes resultados para la muestra; carbono, 53,30 por ciento; hidró-geno, 5,41 por ciento y nitrógeno 4,01 por ciento. El análisis termogravimétrico indica una pérdida de peso del 11,20 por ciento a 111°C . Si se admite que el ditiocarbamato cristaliza con dos moléculas de agua, la pérdida de éstas correspondería a un 10,80 por ciento. Este supuesto viene sustentado por los resultados obtenidos mediante análisis elemental que muestran buena concordancia con los por-centajes calculados: C 54,38 por ciento; H 5,44 por ciento, N 4,23 por ciento.

El espectro de absorción electrónico correspondiente al ditiocarbamato presenta, en disolución acuosa, máximos diferenciados a 258 y 288 nm. Los coeficientes de extinción molar calculados a partir de medidas de absorbancia en disoluciones de diferente concentración, resultaron 5602 y $5055 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a las longitudes de onda citadas. Los máximos se pueden asignar a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$ respec-tivamente, propias del ión ditiocarbamato. El espectro IR se registró en compri-mido de BrK mostrando la absorción correspondiente a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$ a $1410\text{--}1460 \text{ cm}^{-1}$ y la del $\text{C}-\text{S}$ a 1120 cm^{-1} .

El espectro de RMN se registró en óxido de deuterio, tomando como referen-cia interna la absorción de los protones del tetrametilsilano. La relación existen-

te entre la curva integral correspondiente a las señales que aparecen a 7,3 ppm y 5,3 ppm, es 2,7, en concordancia con la relación teórica calculada que es 2,5.

Se realizó la cromatografía en capa delgada del ditiocarbamato sódico de N,N dibencilamina. El soporte utilizado fue gel de sílice. La fase móvil consistió en una mezcla de cloroformo-etanol-ácido acético glacial en proporción 9,1 y 0,8 respectivamente. Los datos obtenidos permiten el cálculo del Rf, que resultó 0,9 en las condiciones experimentales citadas.

Las pruebas espectrofotométricas realizadas indicaron la gran estabilidad del ditiocarbamato en medio básico, no apreciándose disminución de la absorbancia durante un periodo aproximado de 8 días. La estabilidad disminuye progresivamente al incrementar la acidez del medio.

Se registraron los oscilopolarogramas correspondientes a disoluciones del ditiocarbamato en amortiguador Britton-Robinson, pH=9,4, en el margen comprendido entre $2,4 \cdot 10^{-5}$ M y $8,9 \cdot 10^{-5}$ M. La sustancia presenta, en este rango de concentraciones, 4 picos bien definidos. La intensidad del pico denominado C en la fig. I, muestra una dependencia lineal con la concentración, por lo que es de interés en determinaciones cuantitativas. El pico denominado A muestra una intensidad constante a estas concentraciones. La intensidad de la onda C predomina a altas concentraciones respecto a la de A pero si se disminuye la concentración de sustancia activa hasta valores próximos a 10^{-6} M, sólo se visualizan los picos A y B. Todas estas observaciones son propias de un proceso en que se produce una fuerte adsorción de las formas oxidadas (10).

Se registraron los oscilopolarogramas correspondientes a una disolución del ditiocarbamato $5,6 \cdot 10^{-5}$ M, imponiendo diferentes velocidades de barrido de voltaje. Los datos de intensidad y potencial de pico se recogen en la tabla I. Se observó una relación lineal entre la intensidad de los picos C y D respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, como corresponde a procesos difusivos. La intensidad del pico A muestra una dependencia lineal con la velocidad cuando este último parámetro es menor de 4 V/s, tal como es propio de una onda de adsorción. El análisis de los datos de la tabla I indica una variación del potencial del pico con la velocidad de barrido, aumentando la diferencia existente entre los potenciales de pico catódico y anódico al incrementar la velocidad. Asimismo, se aprecia que la relación existente entre las intensidades de los picos anódicos y catódicos es, en todos los casos, menor que la unidad y decrece al aumentar la velocidad. Todas estas observaciones corresponden con procesos cuasireversibles y, junto con el comportamiento descrito en el estudio de los oscilopolarogramas a diferentes concentraciones de sustancia activa, permiten establecer la existencia de un equilibrio previo entre la forma oxidada libre y adsorbida en el microelectrodo, seguido de la transferencia electródica. Consideraciones análogas pueden establecerse tras el análisis de los datos oscilopolarográficos obtenidos con disoluciones de dibencil-ditiocarbamato sódico de concentraciones comprendidas entre 10^{-5} M y $5 \cdot 10^{-4}$ M, cuando el medio empleado es etanol-agua (60 por ciento) conteniendo ClNH_4 0,1 M- NH_4OH 0,1 M. El valor de anchura del pico A, a mitad de la intensidad de

ésta, disminuye al incrementar la concentración de sustancia activa, tal como se puede observar en la fig. II, así, para concentraciones 10^{-5} M y $5 \cdot 10^{-4}$ M, los valores de δ son 95 mV y 59 mV respectivamente. El valor teórico de δ puede calcularse (11) mediante la expresión:

$$n \delta = (2RT/F) \left[\ln \left(\frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right) - \gamma G \theta_T \beta \right] \quad \text{siendo}$$

$$\beta = (2 - \gamma G \theta_T)^{1/2} / (4 - \gamma G \theta_T)^{1/2} \quad \text{y} \quad G = a_O + a_R - 2a_{OR},$$

donde a_i son las constantes de interacción entre las moléculas adsorbidas, θ_T es la fracción de superficie recubierta y γ el número de moléculas de disolvente desplazadas por una de forma oxidada o reducida. En ausencia de fuerzas de interacción, $G=0$ y $\delta_{\theta_T=0} = 90,6$ mV, para un proceso monoelectrónico ($T=25^\circ\text{C}$). En nuestro caso, al aumentar el valor de θ_T , δ disminuye, lo que indica que $G > 0$, es decir, el predominio de fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas en el electrodo de gotas.

La forma anómala de las curvas intensidad-tiempo, fig. III, confirma la formación de una película rígida en la superficie del electrodo, correspondiente a la reacción $\text{RRNCSS}^- + \text{H}_g^+ \rightleftharpoons \text{RRNCSSH}_g + e^-$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---}$). Las fluctuaciones de intensidad de corriente pueden justificarse por la agitación producida en el medio al romperse la capa rígida, tras la expansión de la gota de mercurio.

Asimismo, se han obtenido los voltamperogramas a diferentes concentraciones de dibencilditiocarbamato, fig. IV, con un electrodo rotatorio de pasta de grafito. La metodología empleada se ha descrito en un trabajo anterior (7). Las curvas intensidad-potencial permiten la determinación cuantitativa de la sustancia. El proceso de oxidación implica una transferencia monoelectrónica seguida de dimerización.

TABLA I

Datos oscilopolarográficos obtenidos a partir de una disolución de dibencilditiocarbamato sódico $5,6 \cdot 10^{-4}$ M en amortiguador B-R, pH=9,4.

v (V/s)	i_p^C (μ A)	$-E_p^C$ (mV)	i_p^D (μ A)	$-E_p^D$ (mV)	i_p^A (μ A)	$-E_p^A$ (mV)	$E_p^C - E_p^D$ (mV)	i_p^D / i_p^C
1	1,05	840	0,38	710	0,33	1150	130	0,34
2	1,33	860	0,44	670	0,55	1180	190	0,33
4	1,90	870	0,55	650	1,00	1210	220	0,29
10	2,66	900	0,66	600	1,77	1240	300	0,25

BIBLIOGRAFIA

1. WAKAMORI, S.; YOSHIDA, Y.; ISHII, Y. - *Agr. Biol. Chem.*, 33 (10), 1367 (1969).
2. WEUFFEN, W.; MARTIN, D. - *Pharmazie*, 21 (11), 686 (1966).
3. WEUFFEN, W.; KEWITSCH, A. - *Arch. Exp. Veterina*, 21 (4), 1049.
4. MARTIN, D.; RIECHE, A. - *Monatsber. Dent. Akad. Wiss. Berlin.*, 6 (1), 22 (1964).
5. KLEWSKA, A.; STRYCHARSKA, M. - *Chem. Anal.*, 12 (6), 1325 (1967).
6. CROVETTO, G., THOMAS, J. - *Anales de Química*, 79, 66 (1983).
7. CROVETTO, G., THOMAS, J. - *An. Real Acad. de Farm.*, 49, 121 (1983).
8. CROVETTO, G., COLODRO, J.A.; THOMAS, J. - Actas del XV Congreso Internacional de la Sociedad Farmacéutica del Mediterráneo Latino. Palermo. Mayo, 1982.
9. CROVETTO, G., THOMAS, J. - Actas de la XIX Reunión Bional de la Sociedad Española de Física y Química. Santander. Septiembre, 1982.
10. BROWN, R.E.; LARGE, R.F. - "Physical Methods of Chemistry". Part. II A. Electrochemical Methods. Wiley-Interscience. New York, p. 423-525 (1971).
11. LAVIRON, E. - *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 52, 395 (1974).