

DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA FARMACEUTICA

ESTUDIO CULOMBIMETRICO DE UN DERIVADO (5,4d) PIRIMIDOPIRIMIDINICO

R. M. González, L. Crovetto y J. Thomas

RESUMEN

Se ha realizado el análisis coulombimétrico del 2,6-bis(morfolino)-4 [(β -hidroxietil)-metilamino]-pirimido (5,4d) pirimidina en medio acuoso.

Es posible adscribir la primera onda polarográfica a un proceso de reducción $2H^+ + 2e$.

SUMMARY

It has been realized the coulombimetric analysis of 2,6-bis(morpholino)-4 [(β -hydroxyethyl)-methylamino]-pyrimido (5,4d) pyrimidine in aqueous medium.

It's possible to assign to the first polarographic wave to a reduction process $2H^+ + 2e$.

INTRODUCCION

Es muy reducida la bibliografía disponible sobre el comportamiento polarográfico de derivados pirimidopirimidínicos. Al tratarse de sustancias de síntesis sin precedentes estructurales en la Naturaleza la mayoría de las investigaciones sobre las mismas hacen referencia a aspectos netamente químicos descriptivos o de aplicación farmacológica.

En todo caso los precedentes del tema han de buscarse entre las investigaciones electroquímicas de nucleósidos y nucleóticos. Las bases púricas y pirimidínicas correspondientes han sido ampliamente reseñadas y se han tomado como punto de partida (1) para la justificación del comportamiento electroquímico en sustancias de núcleo pirimidopirimidínico. En este sentido y como continuación de un trabajo anterior (2) se aborda ahora el estudio coulombimétrico correspondiente a disoluciones del 2,6-bis(morfolino)-4-[(β -hidroxietil)-metilamino pirimido] (5,4d) pirimidina.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumental.— Polarógrafo Amel mod. 471. Potenciómetro Radiometer pHM 64 y Termostato Selecta $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Reactivos.— Acido acético; ácido bórico; ácido fosfórico; hidróxido sódico. Todos de calidad analítica.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se preparó una disolución de estudio 2.10^{-4}M en amortiguador B-R, de $\text{pH}=1,98$ y se realizó el polarograma correspondiente (Fig.1). Teniendo en cuenta que la polarización, en el caso de una reducción, debe realizarse a un potencial más catódico que el de descarga de la especie que es reducida, se seleccionaron como potenciales constantes a aplicar $E_1 = -600\text{ mV}$ y $E_2 = -1150\text{ mV}$.

Los resultados obtenidos para dos experiencias paralelas se muestran en la tabla siguiente:

moles de reactivo	primer paso			segundo paso		
	C	C/F	n	C	C/F	n
2.10^{-4}	2,04	$2,11.10^{-5}$	2,11	6,49	$6,72.10^{-5}$	6,72
2.10^{-4}	2,14	$2,20.10^{-5}$	2,20	6,69	$6,90.10^{-5}$	6,90

Los valores del número de electrones implicados en la primera etapa de reducción, muy próximos a dos, están en buen acuerdo con un estudio anterior (2) de las dependencias $E_{1/2}$ - pH y líneas de Tomes para esta sustancia. Sin embargo, no sucede lo mismo con los valores obtenidos de 6,72 en una experiencia y 6,90 en otra para el segundo paso de reducción.

Parece posible que el proceso de catálisis que va ligado al segundo paso de reducción de esta sustancia indique un número de electrones más elevado. En este sentido señala Meites (4) que la electrólisis a potencial controlado y la polarografía da valores diferentes si el mecanismo conjunto implica una etapa química intermedia.

Asimismo señala este autor que los valores logarítmicos pueden ser mucho mayores que los polarográficos si existe un mecanismo intermedio; dependiendo los resultados obtenidos de la concentración de reactivo, o de la reacción de la sustancia intermedia con algún componente del disolvente o bien de que el producto intermedio entre a formar parte de una etapa catalítica.

En primer lugar y previo paso de nitrógeno durante 20 minutos, se electrolizaron 40 ml de electrolito de fondo B-R, a un potencial constante de -1150 mV . Seguidamente se añadió a la célula de electrólisis 10 ml de disolución madre 10^{-3}M en el mismo amortiguador B-R.

Se pasó de nuevo nitrógeno, realizando la coulombimetría a un potencial de -600 mV (Fig. 2). Seguidamente se obtuvo el polarograma convencional que se muestra en la Fig. 3 y se efectuó la coulombimetría a un potencial de -1150 mV. (Fig. 4).

Estas experiencias se repitieron varias veces, siendo las condiciones experimentales las siguientes: $h_{\text{Hg}} = 40$ cm; $m = 1,87$ mg/s y $t = 5,65$ s/gota.

Se ha aplicado la ecuación (1) a los valores de i y t calculados a partir de las curvas intensidad tiempo, y así, se han obtenido las dependencias entre los valores logarítmicos de intensidad de corriente y tiempo, fig. 5 y 6.

$\ln i = \ln i_0 - Kt$ (1) i_0 es la intensidad de corriente a tiempo cero.

Estas dependencias son lineales y por consiguiente de las pendientes y ordenadas en el origen se han podido calcular los valores de i_0 y K . Teniendo en cuenta la concentración de sustancia realizada y sustituyendo i_0 y K en la ecuación (2) es posible deducir el número de electrones implicados en cada paso de reducción.

$$Q = \frac{i_0}{K} \quad (2) \quad \text{donde } K = \frac{SD}{\delta V} \quad (3)$$

Q es la cantidad de electricidad consumida S es el área del electrodo, D el coeficiente de difusión, δ el espesor de la capa límite y V el volúmen (3).

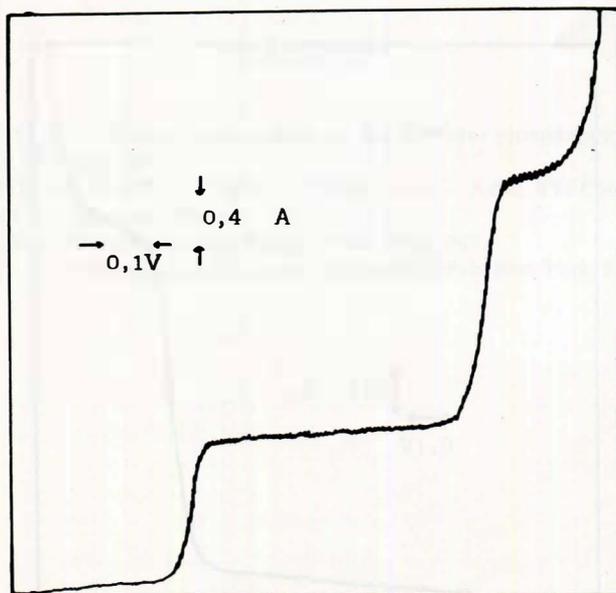


Fig. 1.— Polarograma de una disolución $2 \cdot 10^{-4}$ M en amortiguador Britton-Robinson. pH=1,98
Origen -0,1V.

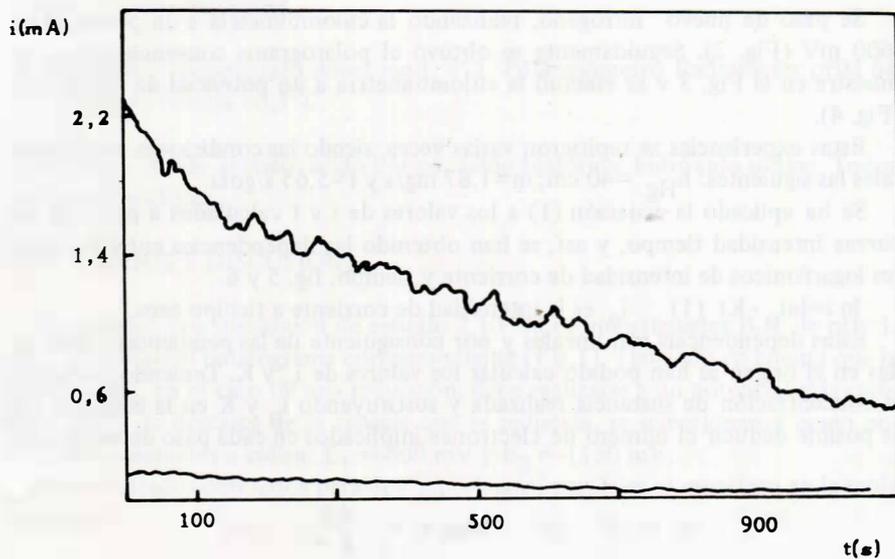


Fig. 2.— Curva intensidad-tiempo para el primer paso de reducción $E_{\text{const}} = -600$ mV.

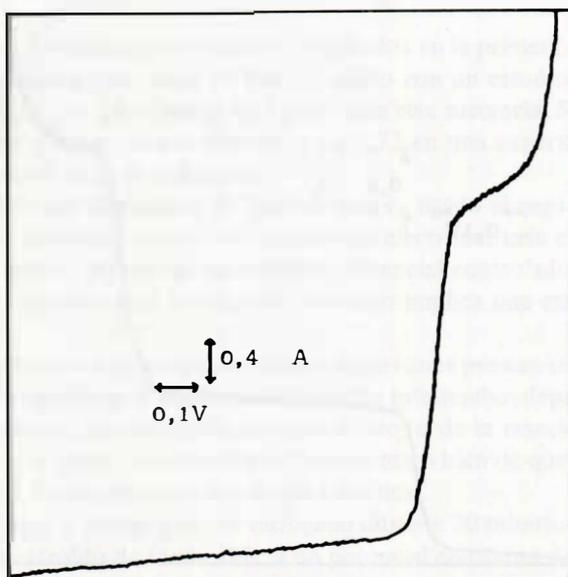


Fig. 3.— Polarograma después de la electrólisis a -600 mV. Origen -0,2V.

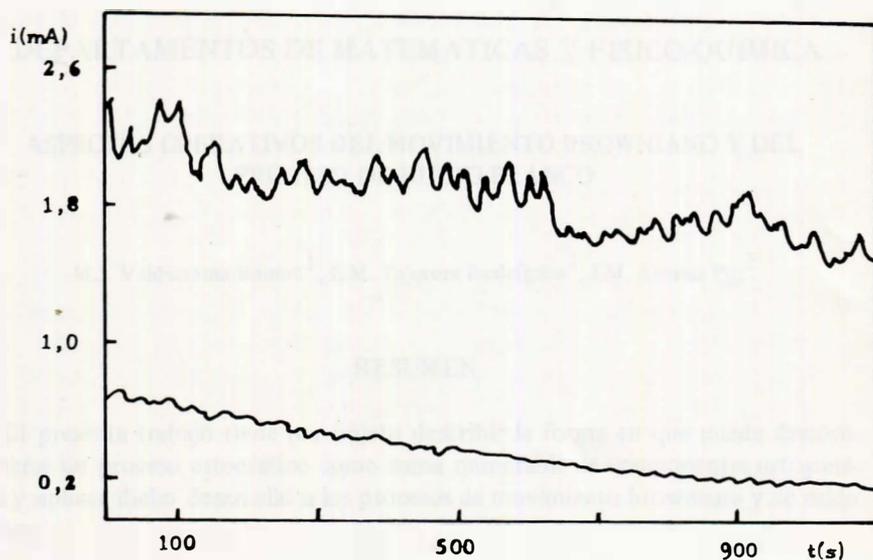


Fig. 4.— Curva intensidad-tiempo para el segundo paso de reducción. $E_{\text{const}} = -1150$ mV.

BIBLIOGRAFIA

1. CROVETTO, L. — “Estudio polarográfico de dos derivados pirimidopirimidínicos”. Tesis Doctoral. Granada, 1974.
2. CROVETTO, L., GONZALEZ, R.M. y THOMAS, J. — Actas XVI Congreso Int. Soc. Farm. Medit. Lat. Marsella (1984).
3. CAPITAN, F. y ROMAN, M. — *Ars Pharm.*, VIII, 399 (1967).
4. MEITES, L. — “Polarographic Techniques”, Interscience Pub. New York, 522 (1965).