

REDUCCION POLAROGRAFICA DE 1-AROIL-3-FENILTIOUREAS. PARTE I

A. Martín y A. Macías

Dpto. de Cinética Química. Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 13 de abril de 1984

ABSTRACT. During the polarographic reduction of 1-furoil-3-phenylthiourea, different from N-alkylsubstituted-thioureas, can be observed two waves, the first, with diffusive nature, corresponds to transfer of one electron with formation of radical anion and the second correspond and adsorption process.

RESUMEN. Durante la reducción polarográfica de la 1-furoil-3-feniltiourea, a diferencia de las tioureas N-alkylsustituidas, se observan dos ondas. La primera, de naturaleza difusiva, corresponde a la transferencia de un electrón con formación del anión radical y la segunda se adjudica a un proceso de adsorción.

INTRODUCCION

La tiourea y sus derivados son utilizados ampliamente como fungicidas^{1,2}, insecticidas^{3,4} y herbicidas^{5,6}; además, son empleados en la industria como inhibidores de la corrosión⁷⁻¹⁰. Sin embargo, las aciltioureas apenas han sido estudiadas y no existen trabajos dedicados a la investigación de su reducción polarográfica.

Se conoce que tanto la tiourea como sus derivados N-alkilados y arilados no se reducen en el electrodo de gotas de mercurio. En los polarogramas sólo se observan ondas de adsorción¹¹⁻¹⁹. Sin embargo, la introducción del grupo carbonilo en la molécula de tiourea pudiera originar la aparición de ondas de difusión.

El objetivo del presente trabajo consiste en investigar la reducción polarográfica de la 1-furoil-3-feniltiourea. Como solvente se escogió la dimetilformamida, debido a que en solventes dipolares apróticos generalmente, la reducción electroquímica conduce a procesos reversibles en los cuales se forman anión-radicales. En estas condiciones los potenciales de media onda reflejan la electroafinidad de las moléculas.

MATERIALES Y METODOS

Dimetilformamida (DMFA) (Hopkin y Williams Ltd.) para cromatografía gaseosa. Se desecó sobre tamices moleculares 3 Å.

Haluros de tetraalquilamonio (Merck) P.A. Se mantuvieron en desecadora al vacío sobre cloruro de calcio.

Mercurio metálico (Merck) para polarografía. Se filtró y trató con ácido nítrico al 20 %, agua destilada; hidróxido de sodio al 20 %, agua destilada y etanol al 95 %.

1-furoil-3-feniltiourea. Se sintetizó y caracterizó según la técnica descrita en la literatura²⁰.

Los polarogramas se registraron en un polarógrafo LP-7 de fabricación checoslovaca.

La reducción polarográfica de la 1-furoil-3-feniltiourea se realizó en dimetilformamida anhidra, como elec-

trólito soporte se utilizó yoduro de tetrabutilamonio y bromuro de tetraheptilamonio y como electrodo de referencia piscina de mercurio.

El experimento se realizó en atmósfera inerte a temperatura controlada ($\pm 0,2^\circ\text{C}$). Los potenciales de media onda se determinaron de los polarogramas diferenciales. Los valores presentados de los potenciales de media onda son promedio de no menos de 4 determinaciones.

RESULTADOS Y DISCUSION

En el polarograma de la 1-furoil-3-feniltiourea se observan dos ondas (Fig. 1). Para la primera se obtiene una dependencia lineal de la corriente de difusión con la raíz cuadrada de la altura de la columna de mercurio (Fig. 2) y con la concentración (Fig. 3), según la ecuación de Ilkovic. Estos resultados permiten clasificar como una onda de difusión a la primera. Esta corresponde a la transferencia de un electrón, según se determinó de la pendiente del gráfico que relaciona el potencial de reducción (E) y el $\log i/i_d - i$ (Fig. 4).

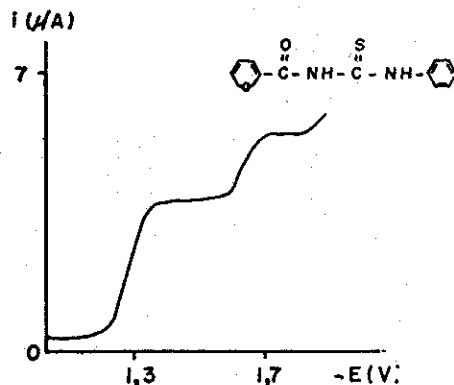


Fig. 1. Polarograma integral de la reducción de la 1-furoil-3-feniltiourea (10^{-4} mol/L); electrolito soporte: yoduro de tetrabutilamonio (10^{-2} mol/L); disolvente: DMFA; Sensibilidad $7 \mu\text{A}$ (escala total)

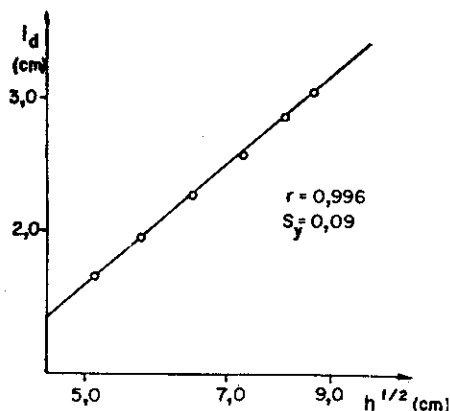


Fig. 2. Dependencia de la corriente de difusión de la altura de la columna de mercurio en la reducción polarográfica de la 1-furoil-3-feniltiourea (10^{-3} mol/L); disolvente: DMFA; electrolito soporte: yoduro de tetrabutilamonio (10^{-3} mol/L); Temperatura 25°C

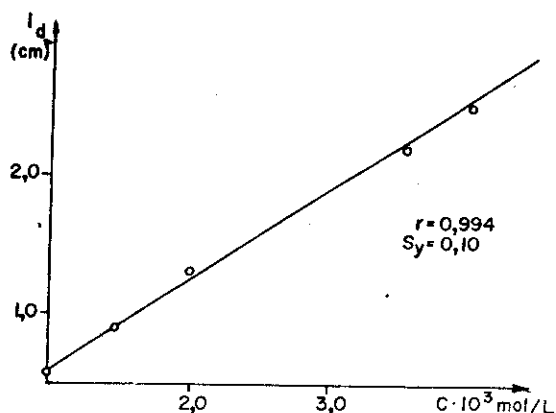


Fig. 3. Relación entre la altura de la corriente de difusión y la concentración de 1-furoil-3-feniltiourea (10^{-3} mol/L); disolvente: DMFA; electrolito soporte: yoduro de tetrabutilamonio (10^{-3} mol/L); Temperatura 25°C

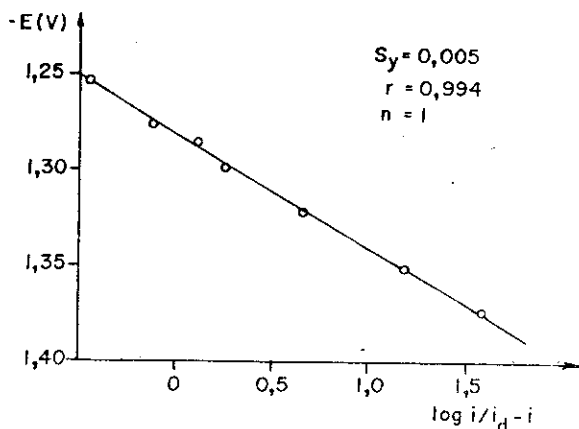


Fig. 4. Dependencia entre el potencial de reducción y la corriente de difusión en la reducción polarográfica de la 1-furoil-3-feniltiourea (10^{-3} mol/L); disolvente: DMFA; electrolito soporte: yoduro de tetrabutilamonio (10^{-3} mol/L); Temperatura 25°C

No se observa variación del potencial de media onda con la temperatura ni con la concentración (Tabla I), por lo que es posible suponer que la primera onda polarográfica corresponde a la reducción reversible de la 1-furoil-3-feniltiourea con formación del anión-radical.

TABLA I
Reducción polarográfica de la 1-furoil-3-feniltiourea

$^{\circ}\text{C} \cdot 10^3$	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$-E_{1/2} \pm \Delta \bar{X} \text{ (V)}$
1	20	$1,284 \pm 0,006$
2	20	$1,310 \pm 0,010$
4	40	$1,280 \pm 0,010$
2	50	$1,270 \pm 0,010$

$^{\circ}\text{C} (10^{-3} \text{ mol/L})$

En el caso de la segunda onda polarográfica, la corriente límite no depende de la concentración, sin embargo, el potencial de media onda aumenta significativamente con el incremento de la concentración (Tabla II). Además, existe una dependencia lineal entre la corrida de corriente de difusión y la altura de la columna de mercurio (Fig. 5). Estos resultados permitieron clasificar a la segunda como una onda de adsorción.

TABLA II
Dependencia entre el potencial de media onda de la segunda onda polarográfica y la concentración

$^{\circ}\text{C} \cdot 10^3$	$-E_{1/2} \pm \Delta \bar{X} \text{ ** (V)}$
1	1,64
2	1,70
4	1,77
5	1,80

$^{\circ}\text{C} (10^{-3} \text{ mol/L})$

** $\Delta \bar{X} = \pm 0,01 \text{ V}$

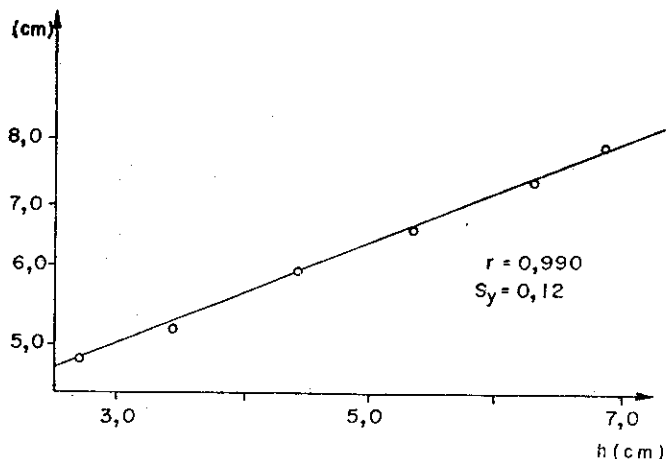


Fig. 5. Dependencia de la corriente de adsorción de la altura de la columna de mercurio para la 1-furoil-3-feniltiourea (10^{-3} mol/L); disolvente: DMFA; electrolito soporte: yoduro de tetrabutilamonio (10^{-3} mol/L); Temperatura 25°C

CONCLUSIONES

La 1-furoil-3-feniltiourea, a diferencia de las tioureas N-sustituidas por radicales alquílicos, se reduce en el electrodo de gotas de mercurio. En los polarogramas se observan dos ondas; la primera es una onda de difusión y corresponde a la transferencia de un electrón; y la segunda, a potenciales más negativos, se adjudica a un proceso de adsorción.

BIBLIOGRAFIA

1. Vasilev G., Tafradzhüski I. *Dokl. Bolg. Akad. Nauk* 27, 1121, 1974.
2. Krausa G. *Biochem. Physical Pflanz.* 74, 128, 1979.
3. Todd W. C. Pat. US 2 655 444, 13/10/1953.
4. Vasilev G. and Iliev L. *C.R. Acad. Bulg. Sci.* 20, 1193, 1967.
5. Vasilev G., Iliev L. *Arch. Pflanzenschutz* 8, 153, 1972.
6. Nuridzhanyan K. A. *Khim. Sredstva Zashch. Rast* 1, 197, 1970.
7. Makwana S. C. and Patel N. K. *J. Electrochem. Soc. India*, 23, 43, 1974.
8. Llovers R. and Meakins R. J. *Br. Corros. J.*, 9, 233, 1974.
9. Medredeva L. A. *Zashch. Metal.*, 13, 400, 1977.
10. Young P. J. Pat. Brit. U.K. 2 047 305, 1980.
11. Zuman P. "Organic Polarographic Analysis International Series of Monographs on Analytical Chemistry. vol 12, 99, Pergamon Press, 1964.
12. Sartori G., Liberti A. *Proc. Intern. Polarog. Congr. Prague 1st Congr. Pt. 1*, 250, 1951, c.f. *Anal. Chem.* 26, 724, 1954.
13. Sartori G., Liberti A. *Ann. Chim. (Rome)* 42, 481, 1952.
14. Edsberg R. L. *Anal. Chem.*, 26, 724, 1954.
15. Malik W.U. *Indian J. Chem. Sect. A*, 144, 1976.
16. Kolevatova V. S. *Nov. Polyarogr. Tezisy Dopl. Vses. Soveshch Polyarogra. 6th Edited by Strading J. Zinate Riga URSS* 158, 1975. (C.A. 86:65138).
17. Ohaktoda S. S. and Palrecha M. M. *J. Electrochem. Soc. India*, 30, 142, 1981.
18. Szymaszek A. *Electrochim. Acta* 22, 359, 1977.
19. Koleratova V. S. *Deposited Doc. Viniti* 352, 11, 1974. (C.A. 86:98 045).
20. Otazo E. i Macías A. *Zh Org. Khimii* 18, 681, 1982.

PROXIMAS EDICIONES

Física-Química de las Zeolitas

Alberto J. Núñez Sellés

Se discuten los aspectos de diseño y explotación de inyectores y detectores para la cromatografía gaseosa capilar, así como los avances más recientes de la tecnología de columnas capilares sobre la base del propio trabajo del autor y una extensa revisión bibliográfica que abarca 176 citas. Se enfatiza específicamente, el análisis de trazas orgánicas volátiles.

Rolando Roque Malherbe

Estructurado en cuatro capítulos: Estructura, adsorción, intercambio catiónico y fenómenos de transporte en las zeolitas. Pretende aportar una herramienta para el cálculo de las propiedades físico-químicas más importantes de las zeolitas, así como explicar los fenómenos básicos de mayor relieve desde el punto de vista de su posterior aplicación. Consta de 293 páginas.

Instrumentación Moderna en Cromatografía Gaseosa

Alberto J. Núñez Sellés

Se discuten los aspectos de diseño y explotación de inyectores y detectores para la cromatografía gaseosa capilar, así como los avances más recientes de la tecnología de columnas capilares sobre la base del propio trabajo del autor y una extensa revisión bibliográfica que abarca 176 citas. Se enfatiza específicamente, el análisis de trazas orgánicas volátiles.



Editorial CENIC

Avenida 25 y calle 158, Cubanacán, Playa
Ciudad de La Habana, Cuba
Apartados Postales : 6880 y 6990