

A GUAJAKOL ÉS A KÁLIUM-GUAJAKOLSZULFONÁT POLAROGRÁFIÁS MINŐSÉGI ÉS MENNYISÉGI VIZSGÁLATA

Tökés B., Fülöp L., Kocsis R. Mária

A guajakol és a kálium-guajakolszulfonát (Tiokol), enyhe hatású anti-septikumok és expektoránsok, a IX. Román Gyógyszerkönyvben is hivatalos szerek maradtak (1), így fizikai-kémiai vizsgálatuk nem vesztett időszerűségéből. Jelenleg a guajakol mennyiségi meghatározására hivatalos módszer nem ismeretes. A tiokol, valamint a tiokoltartalmú szirupok esetében a Gyógyszerkönyv nehézkes és kevéssé pontos gravimetriás eljárást ír elő.

Dolgozatunkban egy új, pontosabb módszert ajánlunk ezeknek az anyagoknak minőségi és mennyiségi elemzésére és szerkezeti vizsgálatára.

A módszer azon a felismerésen alapszik, hogy az aromás gyűrű könnyen merkurálható és a keletkezett higanyarilek C-Hg kötése polarográfias szempontból aktív, tehát analitikailag hasznosítható (2, 3).

Módszer

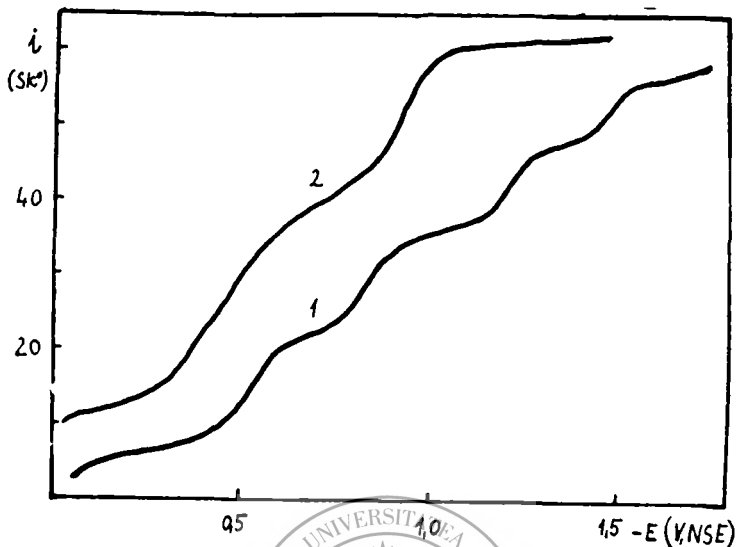
A higanyguajakol-acetátot és a higanytiokol-acetátot a kiinduló anyagok közvetlen merkurálásával előző dolgozatainkban már leírt eljárással állítottuk elő (3).

A polarográfias vizsgálatokat LP—60 és LP—7 e típusú készülékekkel végeztük. A mérőcella hőmérsékletét U—10 típusú termosztáttal ± 0.05 °C pontossággal állandó értéken tartottuk. A csepegő higanyelektrod potenciálját $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 1 N K_2SO_4 oldat összetételű viszonyelektrodra vonatkoztattuk. Alapoldatként 0,1 N, illetve 30⁰ ecetsav-oldatot használtunk, a polarográfias maximumot pedig 0,01⁰-os töménységű zselatinoldattal nyomtuk el.

Az oldott oxigént a vizsgálandó oldatokból tisztított metán 5 percre tartó átbuborékolatásával távolítottuk el.

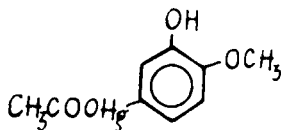
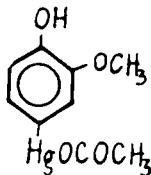
Eredmények

0,1 N ecetsavas alapoldatban a higanyguajakol-acetát négy, a higanytiokol-acetát két lépcsőt képez (1. ábra). Előző kísérleteinkből (3, 4, 5) és



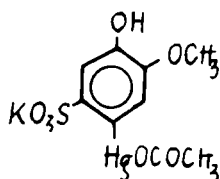
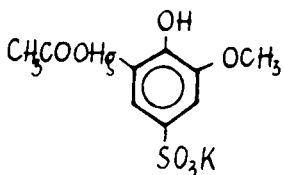
1. ábra: A higanyguajakol-acetát (1) és a higanytiokol-acetát (2) polarográfiás lépései 0,1 N ecetsavoldatban. $c = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $T = 293$ K.

a szakirodalomból (2) ismeretes, hogy a $RHgX$ típusú higanyorganikus vegyületek, polarográfiás viszonyok között két lépésben redukálódnak. A kísérleti adatok egybevetése arra utal, hogy a vizsgált oldat a higanyguajakol-acetát két izomér elegyét tartalmazza, az izomérek a C-Hg kötés helyzetében különböznek egymástól. A guajakol két szubsztituense (OH és OCH_3) hatásának mennyiségi figyelembevételével (6), valamint a szubsztituált aromás gyűrű, különböző helyzetű szénatomjainak egymástól eltérő jellegű és mértékű bázisossága, illetve a higanyion „soft” sav jellege alapján (7, 8) arra a következtetésre jutunk, hogy a merkurálás a 4., illetve az 5. helyzetben történik, azaz a vizsgált izomérek a következők:



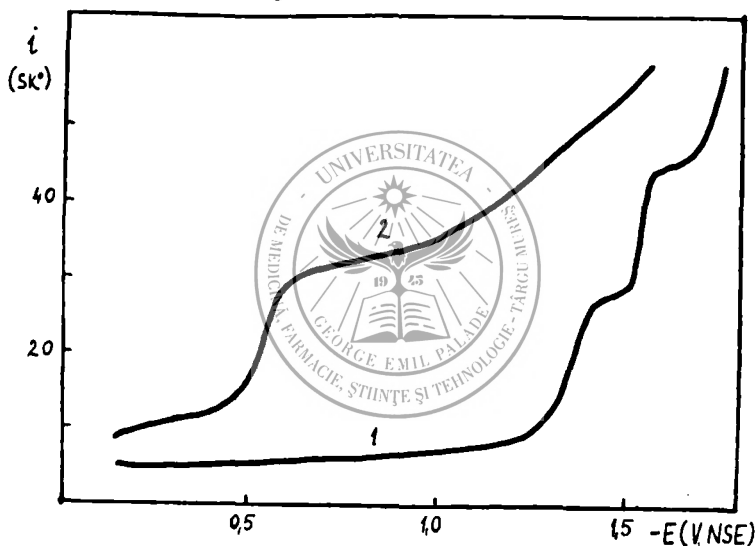
Ezt a következtetésünket alátámasztja az a tény is, hogy a higanyguajakol-acetát köztitermékből nyert jódguajakolnak ugyancsak két, a fentiekkel megegyező helyzetekben szubsztituált izomérjét ismerik (9).

A higanytiokol-acetát esetében legalább két izomér képződése várható, mivel már a nem merkurált alapvegyületnek is két izomérje van. Az előzőekben vázolt gondolatmenet és adatok alapján ezek a következők:



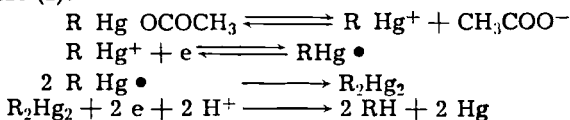
A kísérleti adatok arra utalnak, hogy az izomerek elektrokémiai szempontból nem különböznek lényegesen, s ezért a polarogrammon csak két lépcső észlelhető. Az első megnyúlt alakú hullám, feltehetően három közeli féllépcső-potenciálú lépcső egymásratevődéséből származik.

A mennyiségi analízis szempontjából jobban észlelhető lépcsőket kaptunk 30%-os ecetsav közegben, itt azonban az izomerek kevésbé meg-



2. ábra: A higanyguajakol-acetát (1) és a higanytiokol-acetát (2) polarográfiás lépcsői 30%-os ecetsavas oldatban.
 $c = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $T = 293$ K.

győző módon mutathatók ki (2. ábra). A kétlépcsős redukció mechanizmusa a következő (2):



Mindkét depolarizátor esetében a polarográfiás határáramok — Ilković egyenletének megfelelően — egyenes arányban változnak a koncentrációval, ami lehetővé teszi mennyiségi meghatározásukat. A higany-

guajakol-acetát esetében a két lépcsőnek megfelelő korrelációs egyenletek 10^{-4} — 10^{-2} M koncentráció határok között a következők:
 ($\langle i \rangle = \mu A$, $\langle c \rangle = mM$):

$$1. \text{ lépcső: } \bar{i}_h = (2,38 \pm 0,22) C - (3,9 \pm 1,6) \mu A$$

$$n = 5; r = 0,987; S = \pm 1,6 \mu A$$

$$C = 0,419 \bar{i}_h + 1,65 \text{ mM}$$

$$2. \text{ lépcső: } i_h = (1,85 \pm 0,14) C - (4,62 \pm 1,06) \mu A$$

$$n = 5; r = 0,991; S = \pm 1,00 \mu A$$

$$C = 0,541 \bar{i}_h + 1,49 \text{ mM}$$

A féllépcső-potenciálok ugyancsak függenek a koncentrációtól, ami az elektród folyamatok irreverzibilis jellegére utal.

Ez a függés, amelyet a minőségi elemzés során szem előtt kell tartani, a vizsgált koncentráció tartományban a következő:

$$1. \text{ lépcső: } E_{1/2} = -(0,746 \pm 0,068) - (0,647 \pm 0,079) \lg C \text{ V}$$

$$n = 5; r = -0,985; S_0 = 0,068 \text{ V}$$

$$2. \text{ lépcső: } E_{1/2} = -(0,716 \pm 0,039) - (0,780 \pm 0,045) \lg C \text{ V}$$

$$N = 5; r = -0,997; S_0 = \pm 0,039 \text{ V}$$

A transzportfolyamatok természetének eldöntésére tanulmányoztuk a higanyoszlop nyomásának hatását a határáramra. Az összáram tartálya-
 gasság-függése a következő korrelációs egyenlettel írható le ($C = 5 \text{ mM}$):

$$\lg \Sigma i_h = (0,597 \pm 0,033) \lg h_{Hg} + (0,682 \pm 0,058)$$

$$n = 7; r = 0,992; S_0 = \pm 0,014$$

$$\Sigma i_h = 4,81 \cdot h_{Hg}^{0,60}$$

Mint látható a transzportfolyamatokban a diffúzió részaránya a döntő.

A higanytiokol-acetát mérhetőbb második lépcsőjének megfelelő reg-
 resziós egyenletei a következők:

$$i_h = (1,225 \pm 0,021) C - (0,079 \pm 0,093) \mu A$$

$$n = 6; r = 0,99994; S_0 = \pm 0,14 \mu A$$

$$C = 0,816 i_h + 0,0796 \text{ mM}$$

$$\lg \bar{i}_h = (0,810 \pm 0,026) \lg h_{Hg} - (0,253 \pm 0,046)$$

$$n = 7; r = 0,997; S_0 = \pm 0,011$$

$$\bar{i}_h = 0,558 h_{Hg}^{0,81}$$

$$E_{1/2} = -(0,455 \pm 0,017) - (0,121 \pm 0,029) \lg C \text{ V}$$

$$n = 7; r = 0,997; S_0 = \pm 0,011$$

A lineáris kapcsolat a határáram és a koncentráció között a higany-
 tiokol-acetát esetében is kitűnő.

A transzportfolyamatban a diffúziós összetevő mellett egy jelentős
 adszorpciós komponens is megjelenik. Az elektródreakció ez esetben is
 irreverzibilis, habár a féllépcső-potenciálok koncentráció függése nagy-
 mértékben különbözik: míg a higanyguajakol-acetát esetében a koncentrá-

ció tizszeres növekedése a féllépcső-potenciált 700—800 mV-tal tolja el a negatív értékek irányába, addig a higanytiokol-acetát megfelelő értéke mindössze kb. 120 mV.

Következtetések

1. A polarográfiás módszer lehetővé teszi a guajakol és a tiokol közvetett minőségi és mennyiségi meghatározását, a megfelelő higanyorganikus vegyület redukciója útján. A módszer pontossága megfelel a polarográfiában elfogadott követelményeknek (2—3⁰-os relatív hiba).

Előnye a fenolok mennyiségi meghatározására általában alkalmazott Rupp-féle közvetett módszerrel (10) szemben, hogy kevesebb munkaszakaszt — tehát hibaforrást — tartalmaz, kivitelezése egyszerűbb és a mikro-módszernek megfelelő anyagmennyiségekkel dolgozik.

2. A polarográfiás adatok segítségével tanulmányozni lehetett a higanyszármazék guajakol és tiokol izomériáját. Ezek az izomerek más módszerekkel nehezen különböztethetők meg.

Irodalom

1. *** Farmacopeea Română, ed. IX. Ed. med., București, 1976;
2. Majranovszkij S. G.: Uszpekhi khimii (1976), 45, 604;
3. Albert L., Tökés B., Fülöp L.: Corelații între structura, parametrii polarografici și comportarea spectrală a unor derivați mercurorganici din clasa fenolilor. Sesiunea anuală a Centrului de cercetări medicale, Tîrgu Mureș, 23 apr. 1978;
4. Tökés B., Fülöp L., Kovács V.: Date privind determinarea polarografică, potențiometrică și cronopotențiometrică a ionilor Hg^{2+} sub formă de complexe acetonici. OTT közlemény, Gyógyszerészeti Szakosztály, Marosvásárhely, 1974. május 30;
5. Tökés B., Fülöp L.: Studiul cineticii și mecanismului reacției dintre ionii de Hg^{2+} și cetone și aplicațiile ei în scopuri analitice. OTT közleménye, Gyógyszerészeti Szakosztály, Marosvásárhely, 1977. május 11;
6. Hammett L. P.: Physical Organic Chemistry. Mc Graw-Hill Book Comp., New York, 1970;
7. Pearson P. G.: J. Amer. Chem. Soc. (1963), 85, 3533;
8. Klopman G., J. Amer. Chem. Soc. (1968), 90, 223.
9. Lebeau P., Janot M.: *Traté de pharmacie chimique*, vol. 2, Ed. Masson et C^{ie}. Paris, 1001;
10. Morait Gh.: Controlul analitic cantitativ al medicamentului. Ed. med., București, 1977, 508.

A szerkesztőségbe érkezett: 1981. január 16-án.

B. Tökés, L. Fülöp, Maria R. Kocsis

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE POLAROGRAPHIC ANALYSIS OF GUAIACOL AND POTASSIUM GUAIACOL SULFONATE

An indirect polarographic method was made for the qualitative and quantitative analysis of guaiacol and thiocol through the electroreduction of the corresponding organic compounds containing mercury. Studying the action of experimental factors, conclusions were drawn regarding the internal mechanism of the electrochemical processes discussed. The method has important advantages in comparison with those known from the special literature (e.g. Rupp's method) both as for the working technique and the accuracy of the determinations. The structural chemical parameters were also correlated with the polarographical ones, and thus, the authors succeeded in pointing out the isomers of the depolarizing agents investigated.