

PŮVODNÉ OZNÁMENIA**Použitie oscilografickej polarografie pri reakčnokinetických meraniach (II)***

G. DUŠINSKÝ

Štátny ústav pre kontrolu liečív, Bratislava

Už na prvom sympóziu o oscilografickej polarografii v Smoleniciach r. 1960 sme referovali o použití oscilografickej polarografie pri kinetických meraniach reakcií, ktoré sa v klasickej polarografii nemohli sledovať [1]. Oscilopolarografickou metódou sa sledovala napríklad alkalická hydrolýza tropánových alkaloidov.

V tejto práci sa sledovali reakčnokinetické merania alkaliekej hydrolýzy niektorých esterov kyseliny *p*-aminobenzoovej, ktoré sa používajú ako lokálne anestetiká, ďalej etylesterov kyseliny nikotínovej, izonikotínovej a pikolínovej, ako aj alkaloidu arekolínu, ktorý je metylesterom kyseliny tetrahydrometylnikotínovej. Takisto sa sledovala hydrolýza fenylesteru kyseliny salicylovej a rozklad penicilínu G v alkalickom prostredí.

Experimentálna časť a výsledky

Prístrojové zariadenie a spôsob merania sme uviedli v práci [1]. Konštanty rýchlosti a parametre Arrheniovej rovnice, vypočítané z úbytku hĺbky zárezov kapacitných efektov uvedených zlúčenín v alkalickom prostredí, uvádzame v tab. 1.

Zaujímavé bolo porovnanie našich výsledkov merania rýchlosti hydrolýzy etylesterov kyselín pyridínkarbónových s výsledkami, ktoré nedávno dosiahli I. R. Falkner a D. Harrison [2] pri tých istých zlúčeninách. Uvedení autori používali celkom odlišnú metódu — konduktometrickú titráciu — a pracovali za iných podmienok. Naše výsledky, ku ktorým sme došli nezávisle od výsledkov spomínaných autorov, sú vo veľmi dobrej zhode s výsledkami citovanej práce. Pre *p*-, *o*- a *m*-izoméry sme zistili pomer rýchlostných konštánt 100 : 35 : 21. Falkner a Harrison zistili pomer 100 : 33 : 21. Absolútne hodnoty sa nemôžu porovnávať, keďže títo autori pracovali v 70 % etanoličných roztokoch, kým naše merania sa robili za prítomnosti len 0,5 % etanolu.

Aj hodnoty aktivačnej energie vypočítané z Arrheniovej rovnice sú zhodné. Pre *p*-, *o*- a *m*-izoméry sme zistili hodnoty 12,5 kcal, 13,7 kcal a 14,3 kcal ako aktivačnú energiu alkaliekej hydrolýzy. Hodnoty, ktoré zistili Falkner a Harrison, boli 12,0 kcal, 13,7 kcal a 14,4 kcal.

* Prednesené na Sympóziu o oscilografickej polarografii v Smoleniciach 17. 9. 1961.

Tabuľka 1

Látka	k_{OH^-} mól ⁻¹ s ⁻¹ l	E kcal/mól	log A	°C
benzokaín	$6,6 \cdot 10^{-3}$	11,6	6,15	30
prokaín	$6,4 \cdot 10^{-3}$	11,4	5,99	30
larokaín	$3,9 \cdot 10^{-3}$	13,7	7,43	30
etylexer kyseliny nikotínovej	$2,0 \cdot 10^{-1}$	14,3	10,20	25
etylexer kyseliny izonikotínovej	$9,2 \cdot 10^{-1}$	12,5	9,51	25
etylexer kyseliny pikolínovej	$3,3 \cdot 10^{-1}$	13,7	9,98	25
arekolín	$4,7 \cdot 10^{-2}$	11,5	7,56	25
fenylester kyseliny salicylovej	$1,2 \cdot 10^{-3}$	19,6	11,39	25
penicilín G*	$7,6 \cdot 10^{-2}$	10,1	6,31	23

* Otvorenie β -laktámového kruhu.

Oscilografickou polarografiou sa získali výsledky, ktoré sú rovnocenné s výsledkami dosiahnutými zdĺhavejšími metódami.

Pri penicilíne G sme merali rýchlosť rozkladu v alkalickom prostredí. Penicilín G poskytuje v roztokoch alkalických hydroxydov štyri katodické zárezy ($Q = 0,12; 0,36; 0,45; 0,63$). Hĺbka najnegatívnejšieho zárezu ($Q = 0,63$) sa v priebehu času znižuje. Možno predpokladať, že pri reakcii dochádza k otvoreniu β -laktámového kruhu penicilínu.

Rýchlostná konštanta rozkladu penicilínu G v 0,1–1 N-NaOH je:

$$k_{\text{OH}^-} = 2,04 \cdot 10^6 \exp(-10120/1,987 T),$$

ak $k_{\text{OH}^-} = k'/[\text{OH}^-]$ a k' je zistená rýchlostná konštanta pseudomonomolekulovej reakcie. V 0,5 N-NaOH dostávame napríklad pri 23 °C hodnotu doby polovičného zreagovania 18 sekúnd, pri 100 °C 0,46 sekúnd.

Uvedené príklady ukázali, že oscilografickou polarografiou môžeme merať rýchlosť chemických reakcií aj v takých prípadoch, v ktorých sa klasická polarografia nedá aplikovať. Výhoda rýchleho a kontinuálneho merania predurčuje túto metódu najmä pre použitie pri rýchlych reakciách s dobou polovičného zreagovania od 20 sekúnd do niekoľko minút.

Súhrn

Pomocou oscilografickej polarografie sa merala rýchlosť alkalickéj hydrolýzy niektorých esterov kyseliny *p*-aminobenzoovej, kyseliny nikotínovej, izoni-

kotínovej a pikolínovej, kyseliny salicylovej, alkaloidu arekolínu, ako aj rozkladu penicilínu G v alkalickej prostredí. Stanovili sa príslušné aktivačné energie.

ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ
ДЛЯ РЕАКЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ (II)

Г Душински

Государственный институт для контроля лекарств, Bratislava

С помощью осциллографической полярографии измерялась скорость щелочного гидролиза некоторых эфиров *p*-аминобензойной кислоты, никотиновой, изоникотиновой и пиколиновой кислот, салициловой кислоты, алкалоида ареколина, а также разложение пенициллина G в щелочной среде.

ANWENDUNG DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE
BEI REAKTIONSKINETISCHEN MESSUNGEN (II)

G. Dušinský

Staatliches Institut für Heilmittelkontrolle, Bratislava

Mit Hilfe der oszillographischen Polarographie wurde die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse einiger Ester der *p*-Aminobenzoessäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure und Picolinsäure, der Salicylsäure, des Alkaloids Arecolin gemessen, und ebenso die Zersetzung des Penicillins G in alkalischem Medium.

LITERATÚRA

1. Dušinský G., *Chem. zvesti* **14**, 764 (1960).
2. Falkner I. R., Harrison D., *J. Chem. Soc.* **1960**, 1171.

Adresa autora:

Inž. Gabriel Dušinský, Štátny ústav pre kontrolu liečiv, Bratislava, Kvetná 11.

Došlo do redakcie 26. 9. 1961