

Э. А. Айказян

Электрокапиллярное поведение некоторых алифатических аминоэфиров

Физико-химические свойства лекарственных препаратов играют большую роль в их действии на живой организм. Поэтому для понимания механизма действия лекарственных препаратов необходимо наряду с исследованием биологической активности изучение их физико-химических свойств.

В настоящей работе изучалась адсорбция на поверхности раздела двух фаз—ртуть/раствор ряда аминоэфиров уксусной, пропионовой и масляной кислот, которые по своим структурным особенностям в биологическом отношении представляют определенный интерес. Работа проводилась известным методом получения электрокапиллярных кривых [1].

Присутствие незаряженного органического соединения в растворе, куда опущен капиллярный электрод, приводит к заметному понижению пограничного натяжения ртуть/раствор. Это поведение свойственно большому количеству различных органических соединений. Как было показано работами Гуи [2] и особенно Фрумкина [3], это явление обусловлено специфической адсорбцией указанных соединений на поверхности ртути. При этом, в зависимости от природы адсорбированных молекул, форма нормальной электрокапиллярной кривой (т. е. кривой, полученной в растворах таких поверхностно неактивных веществ, как Na_2SO_4 , NaNO_3 и т. д.) меняется по-разному. Так, при адсорбции высших спиртов максимум электрокапиллярной кривой становится более плоским, практически не смещаясь от первоначального положения. Адсорбция органических, заметно выраженных дипольных молекул смещает максимум электрокапиллярной кривой либо в сторону более положительных потенциалов, либо более отрицательных. Как показал Фрумкин [4], это смещение максимума в ту или другую область потенциалов зависит от ориентации относительно поверхности ртути диполей органических молекул.

Диполи, ориентированные своей отрицательной стороной к поверхности ртути (например, тиомочевина), смещают максимум в сторону более отрицательных потенциалов. В случае же ориентации диполей положительной стороной (например, камфора) смещение происходит в сторону более положительных потенциалов. Таким образом, измеряя электрокапиллярные кривые, можно изучить адсорбцию вещества как на разноименно заряженной, так и на нейтральной поверх-

ностях. Это особенно важно в случае изучения физиологически активных соединений, так как изучаемая поверхность, т. е. поверхность капиллярного ртутного электрода, может рассматриваться как модель некоторых биологических заряженных или нейтральных структур, при участии которых представляется действие изучаемого препарата.

В настоящей работе изучалась адсорбция β -диметиламино-(I) и β -диэтиламино-(II) этиловых, α, β -диметил- γ -диметиламино-(III) и α, β -диметил- γ -диэтиламино-(IV) пропиловых эфиров уксусной, β -диметиламино-(V) и β -диэтиламино-(VI) этиловых, α, β -диметил- γ -диметиламино-(VII) и α, β -диметил- γ -диэтиламино-(VIII) пропиловых эфиров пропионовой, β -диметиламино-(IX) и β -диэтиламино-(X) этиловых и α, β -диметил- γ -диметиламино-(XI) и α, β -диметил- γ -диэтиламино-(XII) пропиловых эфиров масляной кислот.

Экспериментальная часть

С целью очистки все упомянутые препараты подверглись двукратной вакуумной перегонке. Для приготовления электролита использовались дважды перекристаллизованный NaCl и дважды перегнанная вода. Во всех случаях исследуемый раствор готовился в концентрации 0,01 моль растворением аминоксифира в 0,1н. NaCl. В качестве исходного раствора служил 0,1н. раствор NaCl. Электрокапиллярные кривые снимались в виде зависимости h от φ (h —высота ртутного столба в капиллярном электрометре, пропорциональная пограничному натяжению, φ —потенциал капиллярного электрода, измеренный относительно неполяризуемого каломельного электрода).

Электрокапиллярные кривые, полученные в растворах исследуемых аминоксифиров, а также кривая исходного раствора иллюстрированы на рисунках 1, 2 и 3.

Из сравнения этих кривых видно, что присутствие аминоксифира заметно понижает поверхностное натяжение ртути. При этом понижение тем значительнее, чем больше молекулярный вес соединения.

Как следует из формы кривых, все изученные аминоксифиры хорошо адсорбируются на нейтральной и отрицательно заряженной поверхности, т. е. при потенциале максимума поверхностного натяжения и при более отрицательных потенциалах.

Известно [5], что незаряженные органические молекулы в основном адсорбируются при потенциалах, соответствующих нейтральной и слабозаряженной поверхностям. При более отрицательных или положительных потенциалах наступает десорбция. Этот эффект объясняется [4,5] следующим образом. Электростатическое поле ионного двойного слоя противодействует появлению на поверхности металла органических молекул, диэлектрическая постоянная которых меньше диэлектрической постоянной среды. Так как с увеличением отрицательного или положительного заряда поверхности поле двойного слоя

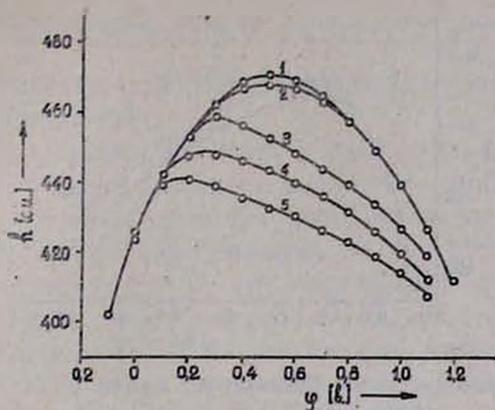


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые растворов аминоэфиров уксусной кислоты: 1. NaCl; 2. NaCl + I; 3. NaCl + II; 4. NaCl + III; 5. NaCl + IV.

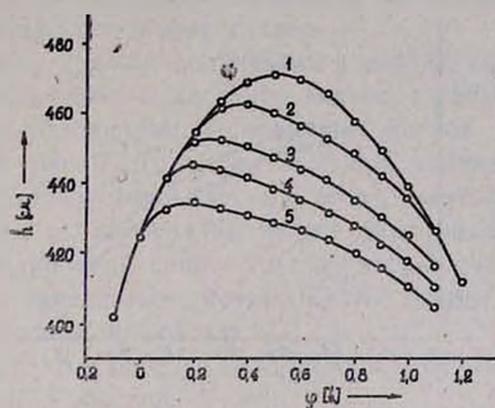


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые растворов аминоэфиров пропионовой кислоты: 1. NaCl; 2. NaCl + V; 3. NaCl + VI; 4. NaCl + VII; 5. NaCl + VIII.

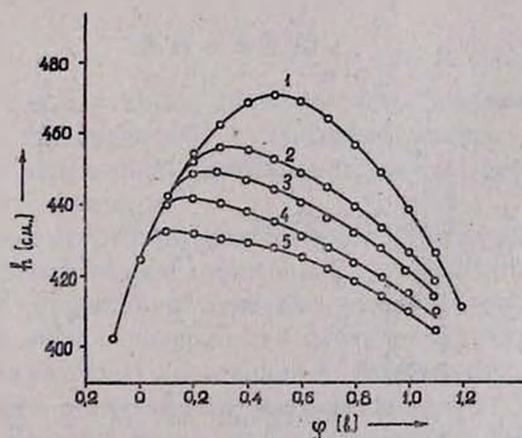


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые растворов аминоэфиров масляной кислоты: 1. NaCl; 2. NaCl + IX; 3. NaCl + X; 4. NaCl + XI; 5. NaCl + XII.

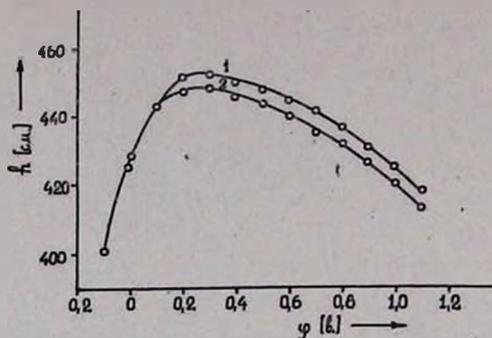


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые растворов: 1. NaCl + VI; 2. NaCl + III.

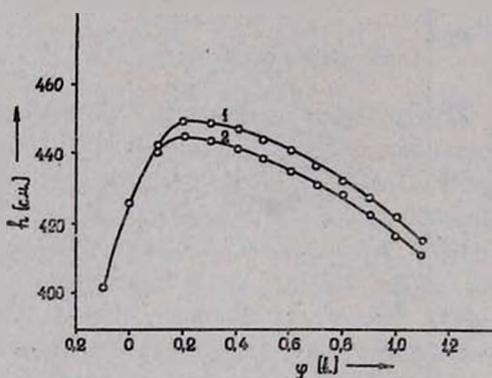


Рис. 5. Электрокапиллярные кривые растворов: 1. NaCl + X; 2. NaCl + VII.

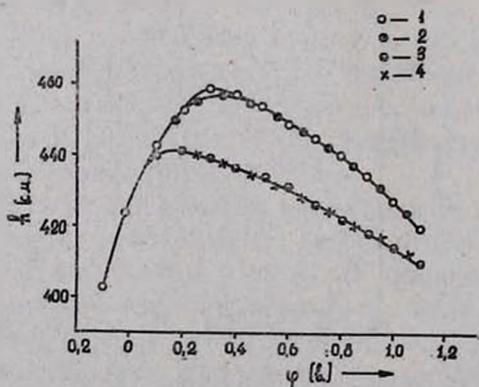


Рис. 6. Электрокапиллярные кривые растворов: 1. NaCl + II; 2. NaCl + IX; 3. NaCl + IV; 4. NaCl + XI.

усиливается, то процесс адсорбции сначала замедляется, а затем полностью приостанавливается.

Как видно из кривых рисунков 1, 2 и 3, даже при очень больших отрицательных потенциалах изучаемые нами аминоэфиры заметно адсорбируются, что характерно для таких органических катионов, как тетразамещенные производные аммония. Такое поведение аминоэфиров можно объяснить тем, что эти соединения, содержащие в себе две полярные группы (карбоксильную и аминную), обладают сравнительно большой диэлектрической постоянной. Диполи же этих молекул ориентированы положительной стороной к поверхности металла, чем и вызывается смещение максимума электрокапиллярной кривой в сторону более положительных потенциалов. Возможно также, что десорбция при больших отрицательных потенциалах затруднена явлением специфической адсорбции, которая в настоящем случае выражена, по-видимому, достаточно сильно.

Если сравнить кривые, полученные в случае β -диэтиламиноэтиловых эфиров пропионовой и масляной кислот, с кривыми, полученными для α , β -диметил- γ -диэтиламинопропиловых эфиров уксусной и пропионовой кислот (рис. 4, 5), то легко можно убедиться, что в случае молекул с одинаковым молекулярным весом наиболее поверхностно-активной является та, которая имеет две боковые метильные группы в диалкиламиноалкильной цепи. На рисунке 6 показано, что адсорбция молекул с одинаковым молекулярным весом и с одинаковой разветвленностью цепи одинакова.

Изученные в этой работе аминоэфиры синтезированы в ИТОХ АН АрмССР З. К. Губиной.

В заключение выражаю свою благодарность академику АН АрмССР А. Л. Мнджояну за интерес, проявленный к настоящей работе.

В ы в о д ы

1. Изучены адсорбционные свойства ряда алкаминоалкиловых эфиров уксусной, пропионовой и масляной кислот на нейтральной и разноименно заряженной поверхности ртути методом снятия электрокапиллярных кривых.

2. Показано, что изучаемые аминоэфиры хорошо адсорбируются на нейтральной и отрицательно заряженной поверхности ртути, что свидетельствует об ориентации диполей адсорбированных молекул положительной стороной к поверхности ртути и наличии относительно большой диэлектрической постоянной у этих молекул.

3. Показано, что в изучаемом ряду аминоэфиров лучше всего адсорбируются те, которые содержат по две боковые метильные группы в диалкиламиноалкильной цепи.

Է. Ս. Հայկազյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԼԻՖԱՏՏԻԿ ԱՍԻՆԱԷՍԹԵՐԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈԿԱՊԻԼՅԱՐ ԲՆՈՒՑՔԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Էլեկտրակապիլյար կորերի ստացման մեթոդով ուսումնասիրված է քաջախաթթվի, պրոպիլոնաթթվի և կարագաթթվի մի շարք արկամինաակիլային էսթերների ադսորբցիան սնդիկլիուռոլիթ միջֆազային մակերևույթի վրա:

Ուսումնասիրված ամինաէսթերներն իրենց կառուցվածքային առանձնահատկություններով կենսաբանական ազդեցության տեսակետից որոշ հետաքրքրություն են ներկայացնում:

Ստացված արդյունքներից հետևում է, որ ուսումնասիրված բոլոր ամինաէսթերները շրային լուծույթներից զդալի կերպով ադսորբվում են սնդիկի ինչպես չեզոք, այնպես էլ բացասական լիցքավորված մակերեսի վրա: Օգտվելով էլեկտրակապիլյար երևույթների Ֆրոմկինի առաջարկած տեսությունից, ցույց է տրված, որ այս աշխատանքում ուսումնասիրված ամինաէսթերներն ունեն համեմատաբար մեծ դիէլեկտրիկ հաստատուն, իսկ նրանց ադսորբված մոլեկուլների դիպոլներն իրենց դրական բևեռով ուղղված են դեպի մետաղի մակերևույթ: Ցույց է տրված նաև, որ միևնույն մոլեկուլային կշիռն ունեցող ամինաէսթերների դեպքում ադսորբցիոն հատկություններն ավելի ցայտուն են արտահայտված ճյուղավորված կառուցվածք ունեցող դիալկիլամինաակիլային շղթայով ամինաէսթերների մոտ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов. Москва, 1952, стр. 25—26.
2. G. Gouy, Ann. chim. phys. (7) 29, 145 (1903); (8), 8, 291 (1906); (8) 9, 133 (1906); Ann. phys. (9) 7, 96 (1907).
3. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса 1919.
4. А. Н. Фрумкин, *Ergebnen. d. exakt. Naturwiss* 7, 256 (1928); сборник работ физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова № 5, 17 (1926); *Colloid Sympos. Annual* 7, 89 (1930).
5. Т. А. Крюкова, А. Н. Фрумкин, *ЖФХ* 23, 819 (1949); М. А. Герович, ДАН СССР 105, 1278 (1955).