

Г.В. Чернега, С.А. Похмёлкина

МОДЕЛЬНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АДсорбЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭФИРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Запорожский государственный медицинский университет

Ключевые слова: модель, адсорбция, ориентация, проекция

С помощью моделей Стюарта-Бриглеба определены площади возможных проекций молекул метилового эфира салициловой кислоты, метилового эфира о-метоксibenзойной кислоты, ацетилсалициловой кислоты. Априори рассчитаны соответствующие значения максимальной адсорбции. Экспериментально найдены значения поверхностного натяжения изучаемых эфиров и рассчитаны гиббсовские значения максимальной адсорбции. Корреляция этих двух величин позволяет сделать выводы о способе преимущественной ориентации адсорбирующихся молекул.

Любой живой организм можно рассматривать как совокупность систем с чрезвычайно развитыми поверхностями. Сюда относятся мембраны клеток, стенки кровеносных сосудов, кожа, оболочки внутренних органов и кишечника. Процессы дыхания, действия лекарственных препаратов, выделение токсичных веществ из организма происходит на границе раздела фаз [1]. Поэтому поверхностные явления и адсорбция имеют большое значение для жизнедеятельности человека.

Цель работы – изучение адсорбционного поведения эфиров салициловой кислоты: метилового эфира салициловой кислоты (МЭСК) или гаультеровое масло $\text{ОНС}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$; метилового эфира о-метоксibenзойной кислоты (МЭОМБК) $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ и ацетилсалициловой кислоты (АСК) $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Перечисленные эфиры – фармакопейные препараты: МЭСК применяют наружно в качестве обезболивающего и противовоспалительного средства, а также в смеси с жирными маслами при мышечном ревматизме, артритах, экссудативном плеврите; АСК – жаропонижающее, противовоспалительное, болеутоляющее, противоревматическое средство [2]. Салицилаты были первыми нестероидными препаратами, оказывающими специфическое противовоспалительное, болеутоляющее и жаропонижающее действие.

Объектом исследования эта группа была выбрана потому, что в их молекулах наряду с эфирной содержатся ещё и другие функциональные группы. На примере указанных соединений стало возможным изучение взаимного влияния карбоксильной, гидроксильной групп и фенильного радикала на адсорбционные свойства ароматических эфиров.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления растворов исследуемых веществ использовали дважды перегнанную дистиллированную воду. Эфиры брали квалификации "осч" и дополнительно дважды перекристаллизовывали и отгоняли в вакууме.

Площади молекул определяли по проекциям моделей Стюарта-Бриглеба с учётом коэффициента $2,25 \times 10^{16}$, при соответствии: $1 \text{ см}^2 = 0,45 \text{ \AA}^2$ [3].

Поверхностную активность на границе воздух/раствор определяли методом Ребиндера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярные массы объектов исследования близки: $M_{\text{АСК}} = 180$; $M_{\text{МЭСК}} = 152$; $M_{\text{МЭОМБК}} = 166$.

Растворимость – $P_{\text{АСК}} = 0,5 \text{ г в } 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}$; $P_{\text{МЭСК}} = 0,074 \text{ г в } 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}$; $P_{\text{МЭОМБК}} = 0,049 \text{ г в } 100 \text{ мл } \text{H}_2\text{O}$.

Так как растворимость салицилатов в воде невелика, то готовили растворы с содержанием каждого эфира, близким к насыщению. Соответственно для МЭСК, МЭОМБК и АСК они составили: $7,5 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$; $3,0 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$; $1,0 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$.

Нами было измерено поверхностное натяжение растворов изучаемых эфиров на границе с воздухом. При этом получили снижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ равным: $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-3}$; $2,0 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ и по гиббсовской зависимости рассчитали значение для максимальной адсорбции:

$$\Gamma_{\text{maxМЭСК}} = 5,06 \times 10^{-10} \text{ моль/см}^2$$

$$\Gamma_{\text{maxМЭОМБК}} = 9,86 \times 10^{-10} \text{ моль/см}^2$$

$$\Gamma_{\text{maxАСК}} = 4,31 \times 10^{-10} \text{ моль/см}^2$$

И соответственно рассчитанные по экспериментальным данным площади молекул составили: $S_1 = 0,328 \times 10^{-14} \text{ см}^2$; $S_2 = 0,168 \times 10^{-14} \text{ см}^2$; $S_3 = 0,325 \times 10^{-14} \text{ см}^2$.

Ввиду сложности строения молекул салицилатов, при адсорбции возможны различные ориентации функциональных групп относительно поверхности адсорбента. Фенильный радикал может располагаться параллельно, перпендикулярно, под некоторым углом к поверхности. При этом другие функциональные группы либо обращены в сторону раствора, т.е. максимально удалены от поверхности, либо тоже адсорбированы.

Мы использовали модели Стюарта-Бриглеба для изучения возможных ориентаций молекул салицилатов. Проекция моделей молекул метилового эфира салициловой кислоты приведены на рисунке 1. На рис. 1.1 и 1.2 представлены модели молекул МЭСК при плоском расположении бензольного кольца. На рис. 1.3 и 1.4 приведены молекулы этого же эфира, но при перпендикулярной ориентации бензольного кольца. Для МЭОМБК модели молекул представлены на рис. 2, а для АСК – на рис. 3 (3,1; 3,2; 3,3; 3,4).

На рис. 1,1; 2,1; 3,3 приведен калибровочный квадрат, т.к. площади молекул высчитывались весовым методом ($1 \text{ см}^2 = 0,45 \text{ \AA}^2$ и соотв. 0,0041 грамма) [4].

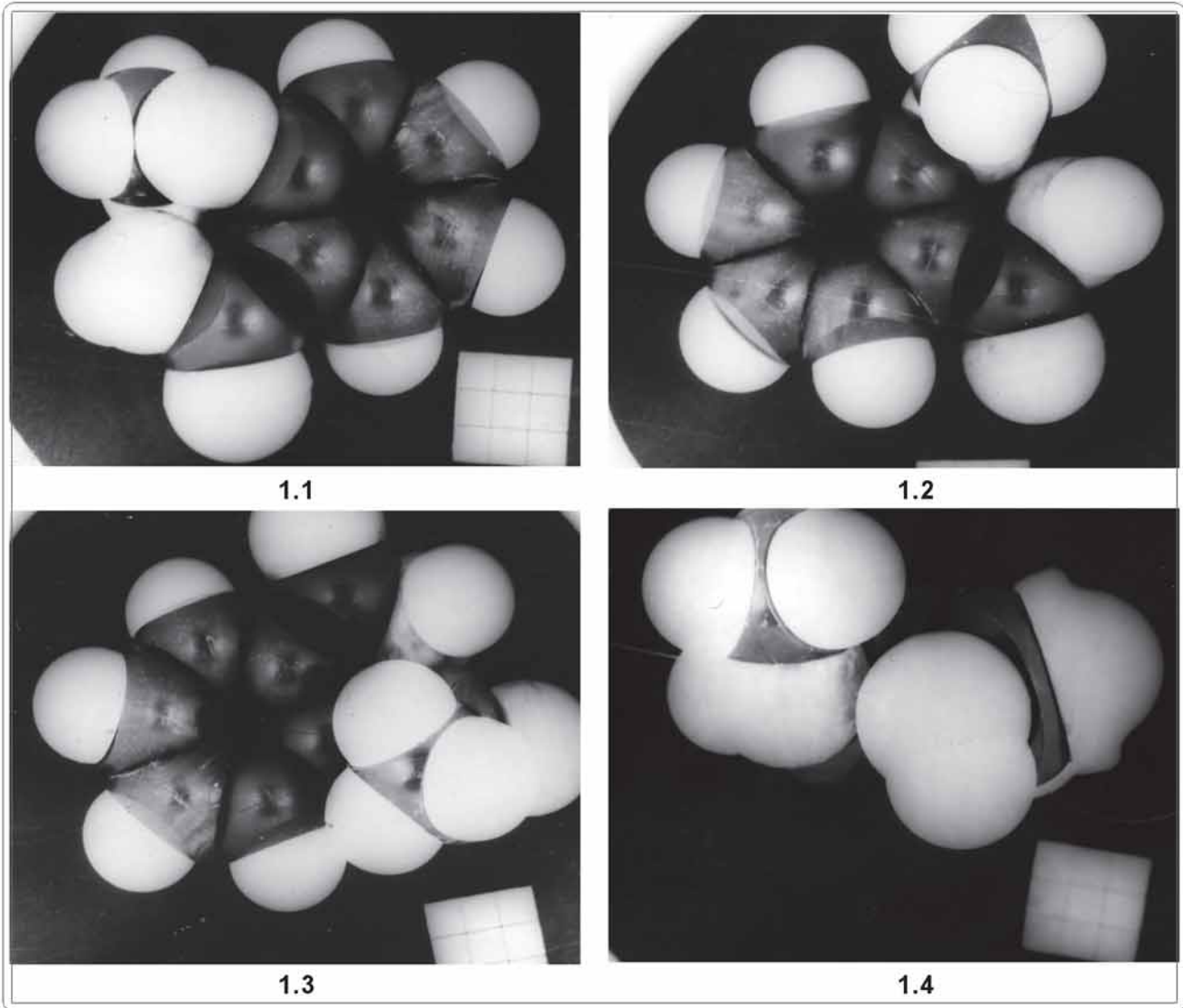


Рис. 1 Проекция молекулы метилового эфира салициловой кислоты при плоском (1.1, 1.2) и перпендикулярном (1.3, 1.4) расположении бензольного кольца

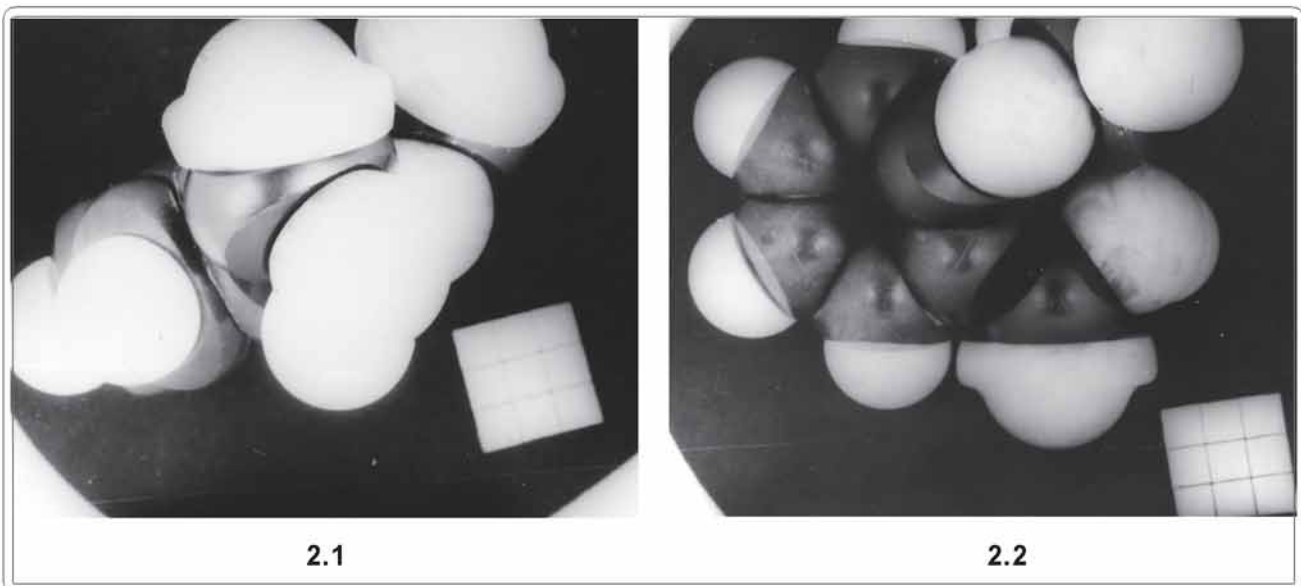


Рис. 2 Проекция молекулы метилового эфира о-метоксибензойной кислоты при различной ориентации на поверхности

Адсорбционные параметры салицилатов, определённые по моделям Стюарта-Бриггса

Вещество	Ориентация молекул № положения	$S_{\text{мол}} \cdot 10^{14} \text{ см}^2$	$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^{10} \text{ моль/см}^2$
МЭСК	1. плоское расположение бензольного кольца	0,511	3,26
	2. адсорб. и метильной группы	0,502	3,31
	3. бензольное кольцо перпендикулярно поверхности	0,372	4,50
	4. адсорб. фенильная и метильная группы	0,393	4,34
МЭОМБК	1. плоское расположение бензольного кольца	0,487	3,42
	2. адсорб. группа $-\text{CH}_3$	0,493	3,38
	3. перпендикулярное расположение бензольного кольца	0,376	4,45
АСК	1. плоское расположение бензольного кольца и атомы кислорода приближены	0,506	3,30
	2. плоское расположение бензольного кольца и атомы кислорода удалены	0,494	3,38
	3. бензольное кольцо перпендикулярно	0,479	3,48
	4. перпендикулярно- CH_3	0,401	4,16

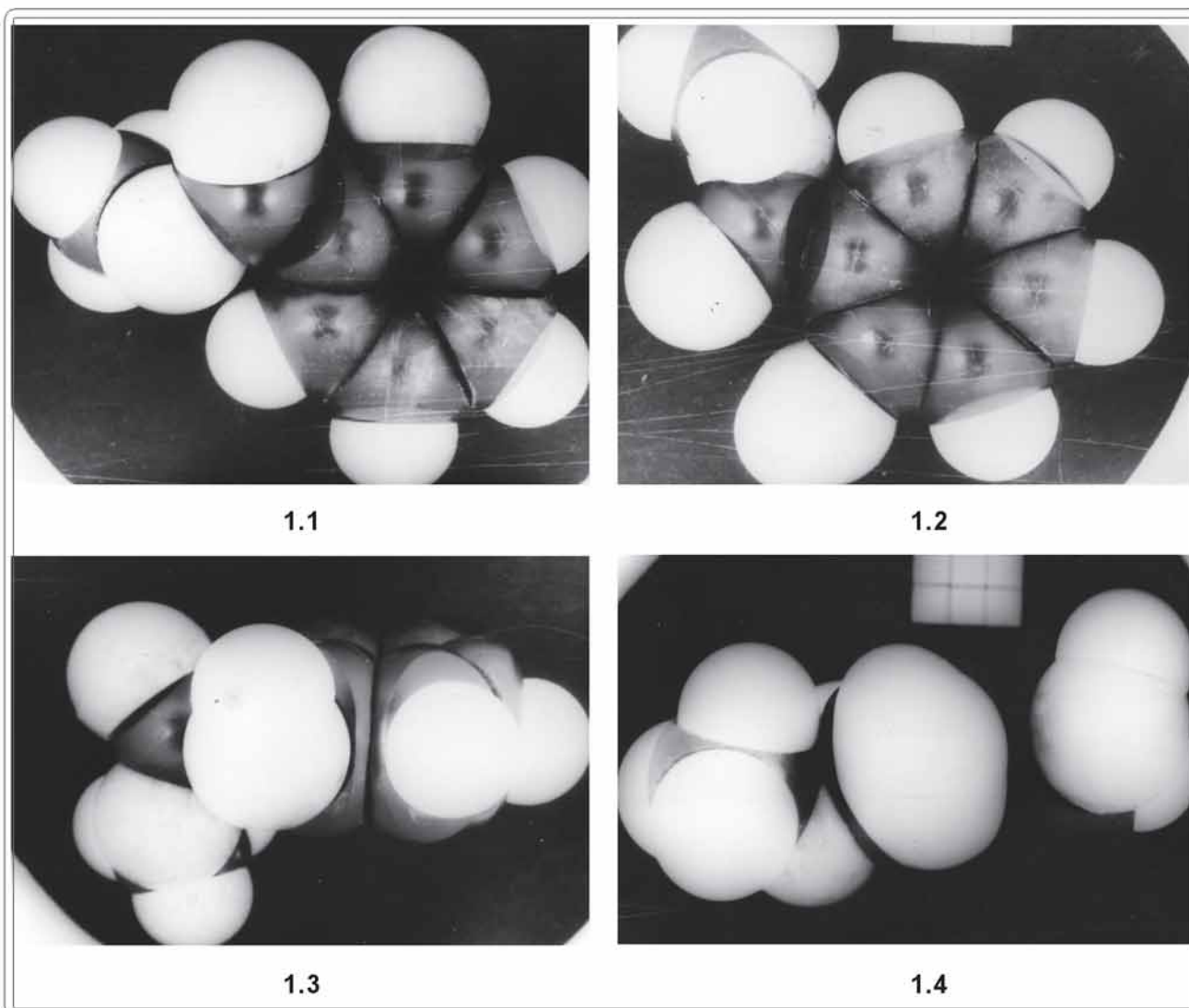


Рис. 3 Возможные проекции молекулы ацетилсалициловой кислоты при различной ориентации на поверхности



По моделям Стюарта-Бриглеба нами определены площади, которые могут занимать молекулы при различной ориентации на адсорбенте. А также соответствующие им значения максимальной адсорбции. Результаты приведены в таблице 1.

Возможные ориентации для МЭСК: первое положение – плоское расположение бензольного кольца, метильная группа максимально удалена; второе положение – адсорбируется бензольное кольцо и метильная группа; третье положение – бензольное кольцо расположено перпендикулярно к поверхности, $-CH_3$ и "O" максимально удалены от поверхности; четвертое – адсорбция фенильной и метильной группами.

Проекция МЭОМБК: первое – плоское расположение бензольного кольца, все атомы кислорода адсорбируются; второе – плоское расположение бензольного кольца, адсорбируется $-CH_3$; третье – перпендикулярное расположение бензольного кольца. Атомы кислорода максимально удалены.

Четыре возможных расположения молекул АСК в поверхностном слое: первое – плоское расположение бензольного кольца, все атомы кислорода максимально приближены; второе – плоское расположение бензольного кольца и группы $-CH_3$, атомы кислорода удалены; третье – перпендикулярное расположение бензольного кольца, функциональные группы максимально удалены; четвертое – перпендикулярное расположение бензольного кольца и $-CH_3$.

Сравнение модельных и гиббсовских значений адсорбционных параметров показывает, что лучше всего коррелируются для АСК. Оснований предполагать наличие конденсированного слоя в этом случае нет. Но возможна легкая деформация адсорбционной пленки и её большая проницаемость. Сопоставление модельных и экспериментальных данных для АСК позволяет предположить, что в действительности проекция её занимает промежуточную

площадь между третьим и четвертым положениями, представленными на рис. 3,1; 3,2; 3,3; 3,4. Так как $S_{\text{модель}} < S_{\text{Гиббса}} < S_{\text{модель}}$. Сопоставление адсорбционных термодинамических данных с модельными показывает, что в случае МЭСК и МЭОМБК наблюдается не мономолекулярная адсорбция. Молекулы эфиров в поверхностном слое образуют сложные ассоциаты.

Больше всего разнятся данные по МЭСК. Это позволяет предположить, что молекулы эфиров в поверхностном слое образуют сложные ассоциаты и, возможно, гидратируются, то есть образуются двумерные конденсированные адсорбционные слои. Выше изложенные рассуждения справедливы и для молекул МЭОМБК. Таким образом, эфиры с этерифицированной карбоксильной группой проявляют подобные свойства и образуют полислои.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определены значения максимальной адсорбции для МЭСК, МЭОМБК, АСК.
2. По моделям Стюарта-Бриглеба априори определены площади адсорбирующихся молекул салицилатов.
3. Определены площади возможных проекций молекул МЭСК, МЭОМБК, АСК при различной ориентации на поверхности адсорбента.
4. Установлена преимущественная ориентация адсорбирующихся молекул салицилатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калибачук В.О. Медична хімія. - Київ: МОЗ України, 2006. -306с.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. - Ташкент: Медицина, 1988. - 193с.
3. Bowden Braude // J. Chem. Soc. -1982. -№8. - P.936.
4. Физические методы в химии гетероцилических соединений / Под ред. А.Р. Катрицкого. - М.-Л.: Наука, 1966. - 270с.

Поступила 12.12.2007г.

Г.В. Чернега, С.О. Похмелькина

Модельна інтерпретація адсорбційної поведінки ефірів салицилової кислоти

За допомогою моделей Стюарта-Бриглеба визначено площі можливих проекцій молекул метилового ефіру салицилової кислоти, метилового ефіру о-метоксибензойної кислоти та ацетилсалицилової кислоти. Априорі розраховано значення максимальної адсорбції. Експериментально знайдено значення поверхневого натягу ефірів та розраховано гіббсовське значення максимальної адсорбції. Кореляція цих двох величин дозволяє зробити висновки про засіб переважної орієнтації молекул, що адсорбуються.

Ключові слова: модель, адсорбція, орієнтація, проекція

G.V. Chernega, S.A. Pohmelkina

Model interpretation of salicylic esters adsorption behavior

We have worked out the criterions tests safe rise for students know ledges estimation. Students are training by credit-module system at Zaporozhye State Medical University. Matrix tests have been built safe coefficient, index of difficult have been calculated. Test has been made standardization. Individual point has been reorganized to mark examination.

Key words: model, adsorptive, orientation, projection

Сведения об авторах:

Чернега Г.В., к.хим.н., доцент кафедры физколлоидной химии ЗГМУ;

Похмелькина С.А., к.хим.н., доцент, зав. кафедрой физколлоидной химии ЗГМУ.

Адрес для переписки:

Похмелькина Светлана Александровна, 69035, г. Запорожье, пр. Маяковского 26, ЗГМУ, кафедра физколлоидной химии. Тел.: (0612) 33-61-97