

УДК 547.867.3:541.18.03:544.77.051.62: 661.185.1
DOI 10.26456/vtchem2020.2.11

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 4-МОРФОЛИНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

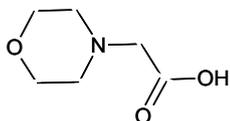
Н.П. Белоцерковец

ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, г. Тверь

Для четвертичных солей N-алкил-N-(этоксикарбонил)-метилморфолина (алкил: бензил-, додецил-, гексадецил-) получены изотермы поверхностного натяжения на границе водный раствор-воздух, определены значения критической концентрации мицеллообразования, предельной адсорбции, площади молекулы в насыщенном адсорбционном слое.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соединения, ионные жидкости, соединения 4-алкилморфолина, эфиры 4-морфолинилуксусной кислоты, водные растворы, критическая концентрация мицеллообразования, адсорбция.

Производные морфолина привлекают внимание многих исследователей как фармакологически активные вещества, ионные жидкости [1; 2]. Среди них представляют интерес соединения, имеющие в своей структуре одновременно карбоксильные и аминокгруппы. К таким соединениям относятся производные 4-морфолинилуксусной кислоты, содержащие в молекуле морфолиновый цикл:



В литературе известны этиловый эфир 4-морфолинилуксусной кислоты $O(CH_2CH_2)_2N-CH_2COOC_2H_5$ и его четвертичные соли: хлоргидрат и йодметилат [3]. Соединения аналогичной структуры с высшими углеводородными радикалами (C_7-C_{16}) в молекуле представляют интерес как поверхностно-активные вещества и ионные жидкости.

Среди методов получения четвертичных солей на основе 4-морфолинилуксусной кислоты наиболее очевидным и доступным является взаимодействие морфолина с эфирами галогенуксусных кислот

с последующей кватернизацией образовавшегося алкилового эфира 4-морфолинилуксусной кислоты соответствующими галоген-углеводородами.

Этиловый эфир 4-морфолинилуксусной кислоты получен нами по методу [3]. Последующим взаимодействием этилового эфира 4-морфолинил-уксусной кислоты с высшими алкилбромидами (или бензилхлоридом) получены хлорид N-бензил-N-(этоксикарбонил)-метилморфолиния (ЧС1); бромид N-додецил-N-(этоксикарбонил)-метил-морфолиния (ЧС2); бромид N-гексадецил-N-(этоксикарбонил)-метилморфолиния (ЧС3). Несмотря на достаточную простоту структуры целевых продуктов, в литературе нет сведений об их строении и свойствах. В качестве модельной четвертичной соли морфолина без сложноэфирной группы в молекуле был получен также N-децил-N-бензилморфолиний хлорид (ЧС4) по методу [4]. Характеристика полученных соединений представлена в таблице. В ИК-спектрах полученных четвертичных солей морфолиния наблюдаются характеристические полосы колебаний алифатических СН-связей (2925, 2860, 1466, 1377 см^{-1}), С-N связей (1220-1160 см^{-1}), ароматических СН-связей (755, 699 см^{-1}) в случае ЧС1 и ЧС4, содержащих бензильный радикал, сложноэфирной группы (1746-1749 см^{-1}) в случае ЧС1, ЧС2, ЧС3.

Таблица

Характеристика четвертичных солей морфолиния общей формулы $\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{R}_1)(\text{R}_2) \text{X}^-$

Соединение	R ₁	R ₂	X ⁻	T _{пл} , °C	ККМ, моль·л ⁻¹	Г _м ·10 ⁷ , моль·м ⁻²	S ₀ ·10 ²⁰ , м ²
ЧС1	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅	Cl	162-165	0.0063	66	25
ЧС2	C ₁₂ H ₂₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅	Br	157-160	0.012	72	23
ЧС3	C ₁₆ H ₃₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	Br	104-107	0.013	30	56
ЧС4	C ₁₀ H ₂₁	CH ₂ C ₆ H ₅	Cl	117-119	0.016	66	25

Для водных растворов полученных четвертичных соединений определены значения поверхностного натяжения на границе раствор-воздух методом максимального давления пузырька с точностью 1-2%. Все исследованные соединения проявляют поверхностную активность и снижают поверхностное натяжение на границе водный раствор-воздух до 30-40 мН·м⁻¹. Изотермы поверхностного натяжения представлены на рис. 1, 2.

По изотермам поверхностного натяжения графическим способом [5] определены значения критических концентраций

мицелло-образования (ККМ). ККМ исследованных соединений находятся в области 10^{-2} - 10^{-3} моль/л (табл.). Наибольшую мицеллообразующую способность проявил хлорид N-бензил-N-(этоксикарбонил)метил-морфолина (ЧС1).

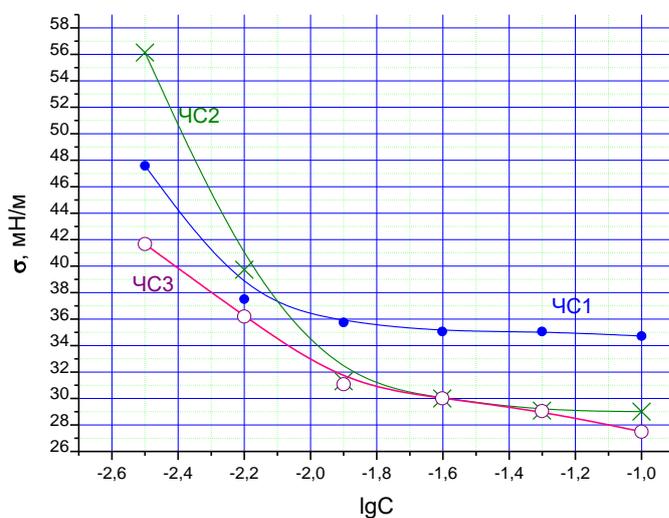


Рис. 1 Изотермы поверхностного натяжения четвертичных солей N-алкил-N-(этоксикарбонил)метилморфолина на границе водный раствор-воздух (20°C)

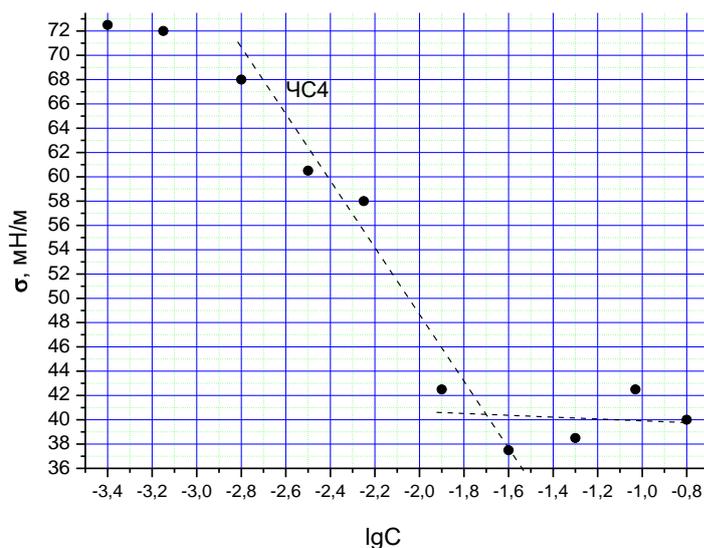


Рис.2. Изотерма поверхностного натяжения хлорида N-бензил-N-децилморфолина (ЧС4) на границе водный раствор-воздух (20°C)

Графическая зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации раствора C в координатах $\sigma - \lg C$ в области позволяет оценить значения предельной адсорбции Γ_m и площадь молекулы в насыщенном адсорбционном слое S_0 с помощью уравнения Шишковского, которое в области достижения предельной адсорбции поверхностно-активного вещества можно представить в виде линейной зависимости вида [5]:

$$\sigma = \sigma_0 - \sigma_0 B \ln (C/A),$$

где σ и σ_0 – поверхностное натяжение раствора и растворителя, C – концентрация раствора, A и B – эмпирические константы.

Характеристика коллоидно-химических свойств четвертичных солей морфолина дана в таблице. Оценка гидрофильно-липофильного баланса (по Дэвису) показывает перспективность применения исследованных соединений в качестве эмульгаторов I рода. Представленные результаты расширяют сведения о получении и физико-химических свойствах поверхностно-активных соединениях на основе морфолина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Этиловый эфир 4-морфолилуксусной кислоты получен взаимодействием этилхлорацета с избытком морфолина с по методу [3], но в отличие от литературных условий, вместо абсолютного бензола в качестве растворителя использовали свежеперегнанный ацетон и кипятили реакционную смесь в течение трех часов. Выход целевого продукта 60%. Т.кип. 85-87°C/3-4 мм рт. ст. (81°C/2-5 мм рт.ст. [3]) $n_D^{25} = 1,4530$ (1,4531 [3]). ИК-спектр (хлоргидрат), cm^{-1} : ν_{CH} (2926, 2853, 2854); ν_{COO} (1735); ν_{COC} (1280, 1050); δ_{CH} (1460, 1433, 1383, 1380); ν_{COC} (1102); ν_{CN} (1187); δ_{NH} (1589).

Кватернизацию этилового эфира 4-морфолинилуксусной кислоты бензилхлоридом, додецил- и гексадецилбромидом проводили в отсутствие растворителя при эквимолярном соотношении реагентов и нагревании реакционной массы на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Конечный продукт после охлаждения выделяли обработкой эфиром, высушивали над смесью хлорида кальция с парафином и очищали перекристаллизацией. Строение и чистота соединений подтверждена данными ТСХ, аргентометрии, ИК-спектроскопии. Содержание основного вещества

98%. Выходы конечных продуктов составили около 20 %. Значения Т.пл. приведены в таблице. ИК-спектр (ЧС1/ЧС2/ЧС3), см⁻¹: ν_{CH} (2924,2865/2923,2854/2922,2852); δ_{CH} (1455,1376/1466,1377/1466,1378); $\nu_{\text{-COO-}}$ (1749/1746/1747); $\nu_{\text{C-N}}$ (1214,1159/1218,1162/1215,1162); $\delta_{\text{CH(аром)}}$ (ЧС1): 775, 699; $\nu_{\text{(-CH}_2\text{-)}_n}$ (ЧС2, ЧС3): 721.

ИК спектры сняты в лаборатории спектральных методов анализа химико-технологического факультета Тверского государственного университета на приборе Фурье-ИК-спектрометр EQUINOX 55 фирмы Брукер.

Поверхностное натяжение водных растворов на границе раствор-воздух определяли методом максимального давления пузырька с точностью 1-2%. Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) определяли графическим способом [5] по изотермам поверхностного натяжения с точностью 5%. Значения предельной адсорбции Γ_m и площади молекулы S_0 в насыщенном адсорбционном слое на границе раствор-воздух находили графическим способом по экспериментальным изотермам поверхностного натяжения σ от концентрации раствора C в координатах $\sigma - \lg C$ с использованием уравнения Шишковского, которое в области достижения поверхностно-активным веществом предельной адсорбции преобразуется в уравнение прямой [5]:

$$\sigma = \sigma_0 - \sigma_0 V \ln (C/A).$$

где σ и σ_0 – поверхностное натяжение раствора и растворителя, C – концентрация раствора, A и V – эмпирические константы.

Список литературы

1. Пальчиков В.А. // Журн. органической химии. 2013. Т.49. Вып. 6. С.807-831.
2. Ionic Liquids.- URL:<https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16255866>
3. Фёлдеак С, Маткович Б. Исследование образования эфиров N-замещенных карбоновых кислот с помощью различных эфиров галоидкарбоновых кислот. // Реферативный журн. Химия. 1960. 65488.
4. Белоцерковец Н.И. // Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение: Межвузовский сб. науч. трудов. – Тверь: Изд-во Твер. гос. ун-та, 2001. С.15-22.
5. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник. / Под ред. А. А. Абрамзона.- М., 1993. 271 с.

Об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета; n-belotserkovets@mail.ru

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF QUATERNARY SALTS OF ETHYL ETHER 4-MORPHOLINYL ACETIC ACID

Belotserkovets N.I.

Tver State University, Tver

For the quaternary salts of N-alkyl-N-(ethoxycarbonyl)methylmorpholinium (alkyl: benzyl-, dodecyl-, hexadecyl-), surface tension isotherms were obtained at the water-air interface, values of critical micelle concentration, limiting adsorption, and the area of the molecule in saturated adsorption layer were determined.

Keywords: *quaternary ammonium compounds, surfactants, ionic liquids, 4-alkylmorpholinium compounds, 4-morpholinyl acetic acid esters, aqueous solutions, critical micelle concentration, adsorption.*