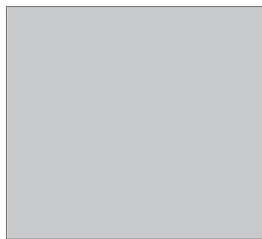


*Ш. Б. КАСЕНОВА, Ж. К. ТУХМЕТОВА, А. Ж. АБИЛЬДАЕВА, С. М. АДЕКЕНОВ,
Ж. С. НУРМАГАНБЕТОВ, Б. К. КАСЕНОВ, А. Ж. ТУРМУХАМБЕТОВ*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАЛОИДА СТАХИДРИНА

Методами калориметрии впервые исследованы энтальпии растворения в воде и 96%-ном этаноле алкалоида стахидрина и его теплоемкость в интервале 173-423 К. Приближенными методами проведена оценка $DH_{\text{сгорания}}^0$, $D_f H_{298,15}^0$, $DH_{\text{плавления}}^0$.

Известно, что природные алкалоиды и их производные применяются в практической медицине в качестве высокоэффективных лекарственных препаратов [1]. Одним из наиболее интересных, важных и мало изученных представителей пирролидиновых алкалоидов, обладающих выраженной биологической активностью и комплексом других практически полезных свойств, является широко распространенный в растительном мире стахидрин. Структурная формула соединения следующая:



В связи с изложенным для направленного синтеза новых производных с ценными биологически активными свойствами этого важного в

практическом плане алкалоида нами проведены калориметрические исследования термодинамических свойств, таких, как теплоемкость, энтальпии растворения в воде и 96%-ном этаноле стахидрина, а также выполнена теоретическая оценка его теплот образования, сгорания и плавления.

Результаты и их обсуждение. Исследуемое соединение $C_7H_{13}NO_2$ ($T_{\text{пл}} = 225-226$ °С) выделено из растений, широко используемых в народной медицине, - каперс колючий и пустырник пятилопастный на уровне хроматографической чистоты в лаборатории химии алкалоидов АО «Научно-производственный центр «Фитохимия» МОН РК. Калориметрическое измерение энтальпий растворения стахидрина в воде и 96%-ном этаноле проводили на приборе ДАК-1-1А при изотермических условиях (25 °С) и при разбавлениях 1:3000, 1:9000, 1:12 000 (моль вещества: моль растворителей). Теплоты растворения определялись в режиме автоматической компенсации тепла и регистрировались с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 параллельно с преци-

1. Chatterjee S.S., Banerjee S.D. // 10th Int. Congr. Metal. Corros., Madras 7-11 Nov. 1987.2 New Delhi etc. 1987. С. 1001-1011.

2. Никитенко Е.А., Полюянова Н.О. Малорастворимые анодные материалы в системах катодной защиты трубопроводов // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Обзорная информация. Вып. 11(22). 47 с.

3. Волин Г.А., Каганов Д.Д. Получение магнетитовых электродов // Журнал химической промышленности. 1993. Т. 16, № 9. С. 37-40.

4. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1981. С. 337.

5. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

6. Разина Н.Ф. Окисные аноды в водных растворах. Алма-Ата: Наука, 1982. 160 с.

7. Липовских И.Е., Дорофеев В.А. Камнелитейное производство. М.: Металлургия, 1965. 199 с.

8. Зорин А.Н., Коровников С.А., Никитенко Е.А. Магнетитовые аноды станций катодной защиты // Газовая промышленность. 1973. № 9. С. 31-33.

9. Мамыко С.Т., Павлюченко М.М., Покровский И.И. Самодиффузия меди в селениде меди // Весті АН БССР. Сер. хим. наук. 1973. №3. С. 14-18.

10. Козорин Л.Г., Макаров Г.В. Поведение берцеллианита Cu_2Se и венсита Cu_2Te в кислых растворах меди (II) // Химия и технология халькогенов и фосфора. Алма-Ата: Наука, 1973. С. 51-54.

Резюме

Мыс өндірісінің құрамында 41–57% (салмақ бойынша) конверторлы күлдерін жақсы электрохимиялық қасиеттері бар магнетитті анодтар өндірісінде қолдануға болады. Күлдер құрамында мыс сульфиді мен натрий сульфатының болуы электродтардың коррозиялық тұрақтылығын едәуір төмендететіндіктен, күлдерді қосымша тазалаудан өткізу керек.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
г. Алматы

Поступила 10.02.06г.

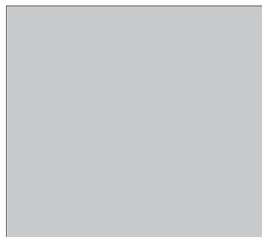
УДК 536.76+547.944.7

Ш. Б. КАСЕНОВА, Ж. К. ТУХМЕТОВА, А. Ж. АБИЛЬДАЕВА, С. М. АДЕКЕНОВ,
Ж. С. НУРМАҒАНБЕТОВ, Б. К. КАСЕНОВ, А. Ж. ТУРМУХАМБЕТОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАЛОИДА СТАХИДРИНА

Методами калориметрии впервые исследованы энтальпии растворения в воде и 96%-ном этаноле алкалоида стахидрина и его теплоемкость в интервале 173-423 К. Приближенными методами проведена оценка $DH_{\text{сгорания}}^0$, $D_f^0_{298,15}$, $DH_{\text{плавления}}^0$.

Известно, что природные алкалоиды и их производные применяются в практической медицине в качестве высокоэффективных лекарственных препаратов [1]. Одним из наиболее интересных, важных и мало изученных представителей пирролидиновых алкалоидов, обладающих выраженной биологической активностью и комплексом других практически полезных свойств, является широко распространенный в растительном мире стахидрин. Структурная формула соединения следующая:



В связи с изложенным для направленного синтеза новых производных с ценными биологически активными свойствами этого важного в

практическом плане алкалоида нами проведены калориметрические исследования термодинамических свойств, таких, как теплоемкость, энтальпия растворения в воде и 96%-ном этаноле стахидрина, а также выполнена теоретическая оценка его теплот образования, сгорания и плавления.

Результаты и их обсуждение. Исследуемое соединение $C_7H_{13}NO_2$ ($T_{\text{пл}} = 225-226$ °С) выделено из растений, широко используемых в народной медицине, - каперс колючий и пустырник пятилопастный на уровне хроматографической чистоты в лаборатории химии алкалоидов АО «Научно-производственный центр «Фитохимия» МОН РК. Калориметрическое измерение энтальпий растворения стахидрина в воде и 96%-ном этаноле проводили на приборе ДАК-1-1А при изотермических условиях (25 °С) и при разбавлениях 1:3000, 1:9000, 1:12 000 (моль вещества: моль растворителей). Теплоты растворения определялись в режиме автоматической компенсации тепла и регистрировались с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 параллельно с преци-

зионным интегратором ИП-4. Время предварительного термостатирования образца 2 ч. Перед проведением экспериментов была проведена калибровка прибора по джоулевому теплу путем подачи на встроенный нагреватель калиброванного напряжения и измерения выделяющейся мощности. Калибровку прибора проверяли путем измерения энтальпии растворения трижды перекристаллизованного KCl при разбавлениях 1:1600, 1:2400, 1:3200 (моль соли: моль воды). Средняя энтальпия растворения KCl в воде $17\ 610 \pm 333$ Дж/моль хорошо согласуется с рекомендованными и справочными величинами, равными $17\ 577 \pm 34$ [2] и $17\ 489 \pm 371$ Дж/моль [3].

Математическая обработка экспериментальных данных проведена с использованием критериев Стьюдента и Кокрена [4]. Уровень значимости используемых критериев 5%-ный. В табл. 1, 2 приведены результаты калориметрических исследований энтальпии растворения $C_7H_{13}NO_2$ при различных разбавлениях.

Таблица 1. Энтальпии растворения стахидрина $C_7H_{13}NO_2$ в воде при разбавлениях (моль алкалоида: моль воды) 1:3000 (I), 1:9000 (II), 1:12 000 (III)

№ п/п	Масса $C_7H_{13}NO_2$, г	$DH_{раст}^?$ Дж	$-DH_{раст}^m$ кДж/моль
I			
1	0,0132	0,5949	6,48
2	0,0132	0,5893	6,42
3	0,0132	0,5711	6,22
4	0,0132	0,5902	6,43
5	0,0132	0,5909	6,44
Среднее $-6,40 \pm 0,13$			
II			
1	0,0044	0,0889	2,907
2	0,0044	0,0912	2,982
3	0,0044	0,0914	2,988
4	0,0044	0,0894	2,923
5	0,0044	0,0890	2,910
Среднее $-2,94 \pm 0,05$			
III			
1	0,0033	0,0350	1,525
2	0,0033	0,0357	1,556
3	0,0033	0,0359	1,565
4	0,0033	0,0358	1,561
5	0,0033	0,0354	1,543
Среднее $-1,55 \pm 0,02$			

Таблица 2. Энтальпии растворения стахидрина $C_7H_{13}NO_2$ в 96%-ном этаноле при разбавлениях (моль алкалоида: моль этанола) 1:3000 (I), 1:9000 (II), 1:12 000 (III)

№ п/п	Масса $C_7H_{13}NO_2$, г	$DH_{раст}^?$ Дж	$DH_{раст}^m$ кДж/моль
I			
1	0,0041	0,2620	9,15
2	0,0041	0,2591	9,05
3	0,0041	0,2518	8,79
4	0,0041	0,2583	9,02
5	0,0041	0,2558	8,93
Среднее $8,99 \pm 0,17$			
II			
1	0,0013	0,1422	15,66
2	0,0013	0,1408	15,51
3	0,0013	0,1431	15,76
4	0,0013	0,1376	15,13
5	0,0013	0,1420	15,64
Среднее $15,54 \pm 0,30$			
III			
1	0,0010	0,1336	19,13
2	0,0010	0,1327	19,00
3	0,0010	0,1324	18,96
4	0,0010	0,1338	19,16
5	0,0010	0,1329	19,03
Среднее $19,06 \pm 0,11$			

Как видно из табл. 1, 2, при растворении стахидрина в различных растворителях наблюдаются разные эффекты: в воде - экзотермический, а в 96%-ном этаноле - эндотермический. Средние величины энтальпии растворения стахидрина в дальнейшем использовали для вычисления их значений в области бесконечного разбавления. Зависимость $DH_{раст}^m \sim f(C)$ (m -молярная концентрация) согласно [5] для $C_7H_{13}NO_2$ в различных растворителях описывается следующими уравнениями (кДж/моль):

$$DH_{раст}^m = -2,73 - 15,98 C \quad (\text{в воде}), \quad (1)$$

$$DH_{раст}^m = 26,98 - 213,06 C \quad (\text{в 96\%-ном этаноле}). \quad (2)$$

Из зависимостей (1), (2) вычислены стандартные энтальпии растворения данного соединения в воде и 96%-ном этаноле при бесконечном разбавлении, равные соответственно $-2,73 \pm 0,04$ и $26,98 \pm 0,40$ кДж/моль.

Калориметрическое исследование теплоемкости проводили на серийном приборе ИТ-С-400

в интервале температур 173-423 К. Хладагентом служил жидкий азот. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных занимала около 2,5 ч. Градуировка прибора осуществлялась путем определения тепловой проводимости тепломера K_T [6, 7]. Согласно паспортным данным прибора предельно допустимая погрешность при измерениях теплоемкости составляет $\pm 10,0\%$ [7]. Работа калориметра ИТ-С-400 проверена по определению теплоемкости $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Экспериментальное значение $C_p^0(298,15)$ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [76,0 кДж/(моль·К)] удовлетворительно согласуется с его справочным значением [79,0 кДж/(моль·К)] [8]. Для усредненных значений удельных теплоемкостей вычислены их среднеквадратичные отклонения σ , а для мольных теплоемкостей – случайные погрешности Δ . В табл. 3 приведены результаты исследования теплоемкости.

Таблица 3. Экспериментальные значения теплоемкости C_p $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$

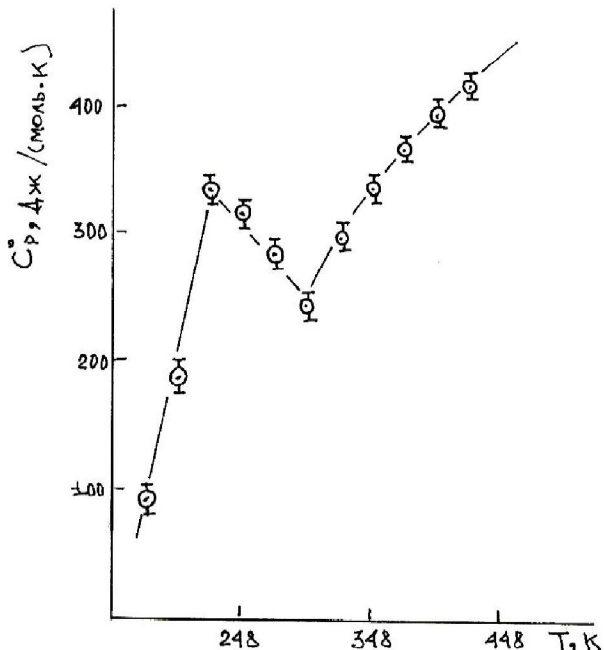
T, K	$C_p \pm \sigma$, Дж/(К·г)	$C_p \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
173	0,6135 ± 0,0134	88 ± 5
198	1,3013 ± 0,0316	186 ± 13
223	2,3142 ± 0,0379	331 ± 15
248	2,2157 ± 0,0461	317 ± 18
273	1,9873 ± 0,0544	284 ± 22
298	1,6826 ± 0,0285	241 ± 11
323	2,0705 ± 0,0519	296 ± 21
348	2,3133 ± 0,0534	331 ± 21
373	2,5436 ± 0,0536	364 ± 21
398	2,7288 ± 0,0715	391 ± 28
423	2,8926 ± 0,0631	414 ± 25

Зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ для исследуемого соединения представлена на рисунке.

Из табл. 3 и рисунка видно, что теплоемкость стахидрина при 248 и 323 К имеет скачкообразный характер, который объясняется наличием фазового перехода II рода в указанной области. В связи с этим для исследуемого соединения выведены три уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$, относящиеся к различным значениям ΔT [Дж/(моль·К)]:

$$C_{p1}^0 = -(753,846,7) + (4864 \pm 301) \cdot 10^{-3} T \quad (173-223\text{K}), \quad (3)$$

$$C_{p2}^0 = (598,5 \pm 37,0) - (1200 \pm 74,3) \cdot 10^{-3} T$$

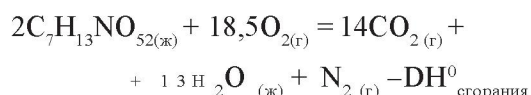


$$(223-298\text{ K}), \quad (4)$$

$$C_{p3}^0 = (535,4 \pm 33,1) + (91,035,63) \cdot 10^{-3} T - (285,6 \pm 17,7) \cdot 10^{-5} T^2 \quad (298-423\text{K}).$$

(5)

Оценку $\Delta H_{\text{сгорания}}^0$, $\Delta H_{\text{плавления}}^0$ проводили по известным в литературе методам [9, 10]. Усредненное значение теплоты сгорания $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$, вычисленное по уравнениям Караша и Фроста [9], равно -4360 ± 109 кДж/моль. По циклу Гесса исходя из реакции



(6)

вычислили стандартную энтальпию образования жидкого $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$, которая равна $-255,6$ кДж/моль. Необходимые данные [$\Delta_f H^0(298,15)$ $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$] для вычисления $\Delta_f H^0_{298,15} \text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2(\text{ж})$ по схеме (6), за исключением $\Delta H_{\text{сгорания}}^0$ заимствованы из [11].

Методы Караша и Фроста применимы только для расчета ΔH^0 сгорания жидких углеводородов. Так как при 298,15 К данный алкалоид находится в кристаллическом состоянии, была вычислена его $\Delta_f H^0_{298,15}$ в твердом состоянии. Для этого проведена оценка $\Delta H_{\text{плавления}}^0 \text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ по уравнению Гамбилла [10]:

$$\Delta H_{\text{пл}}^0 / T_{\text{пл}} = 20,72 \cdot 10^{0,00324 M} \quad (7)$$

Найденная величина $\Delta H_{\text{плавления}}^{\circ} \text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ по уравнению (7) равна 30,03 кДж/моль. По схеме

$$\begin{aligned} & \Delta H_{298,15}^{\circ} \text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2(\text{тв}) = \\ (8) \quad & = \Delta H_{298,15}^{\circ} \text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2(\text{ж}) - \Delta H_{\text{плавления}} \end{aligned}$$

вычислена стандартная энтальпия образования кристаллического стахидрина, равная –285,63 кДж/моль.

Таким образом, впервые экспериментальным методом исследованы теплоты растворения в воде и 96%-ном этаноле алкалоида стахидрина и на основании калориметрических данных определены его стандартные энтальпии растворения в воде и 96%-ном этаноле при бесконечном разбавлении.

Впервые исследована температурная зависимость теплоемкости данного алкалоида в интервале температур 173-423 К. Температурная зависимость теплоемкости стахидрина в указанном интервале имеет фазовые переходы II рода при температурах 248 и 323 К.

Впервые рассчитаны энтальпии сгорания, образования и плавления алкалоида стахидрина.

Полученные результаты являются первичными информационными материалами для загрузки в фундаментальные банки данных термодинамических констант природных соединений и представляют интерес для прогнозирования других термодинамических характеристик биологически

активных веществ с ценными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Исмухамедов И., Шорахимов Н.* Фармокология алкалоидов и их производных. Ташкент, 1972. С. 187.
2. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
3. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1982. Вып. 10, ч. 2. 444 с.
4. *Спирidonov В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
5. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
6. *Платунов Е.С.* Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. 223 с.
7. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.
8. *Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105) Pressure and Higher Temperatures. Washington, 1978. 456 p.
9. *Казанская А.С., Скобло В.А.* Расчеты химических равновесий. М.: Высшая школа, 1974. 288 с.
10. *Викторов В.В.* Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М.: Химия, 1977. 360 с.
11. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 392 с.

Резюме

Тәжірибелік және есептеу әдістері арқылы алкалоид стахидриннің термодинамикалық қасиеттері зерттелді.

Summary

Thermodynamic properties of alkaloid stahydrine were characterized using experimental and computation techniques.

АО «Научно-производственный центр

«Фитохимия» МОН РК,

г. Караганда

Поступила 2.02.06г.