

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

ЭНТАЛЬПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ГАРМИНА

Методом изотермической калориметрии исследованы энтальпии растворения в 96%-ном этаноле гидрохлорида, метилиодида и *N*-оксида гармина. Математической обработкой экспериментальных данных вычислена стандартная энтальпия растворения данных соединений в 96%-ном этаноле при бесконечном разбавлении. Косвенными методами рассчитаны стандартные теплоты образования, сгорания и плавления соединений.

Многие вещества природного происхождения проявляют широкий спектр биологической активности и на их основе разработаны ряд высокоэффективных лекарственных средств. Перспективными в этом отношении являются алкалоиды. Получение новых фундаментальных термохимических констант природных алкалоидов и их модифицированных производных имеет большое теоретическое и практическое значение для термодинамического моделирования реакций с участием этих соединений, для стандартизации образцов лекарственных веществ на их основе.

В этой связи целью данной работы является калориметрическое исследование энтальпии растворения гидрохлорида $C_{13}H_{13}N_2OCl$, метилиодида $C_{14}H_{15}N_2OI$ и *N*-оксида $C_{13}H_{13}N_2O_2$ алкалоида гармина в 96%-ном этаноле и оценка стандартных теплот образования, сгорания и плавления. Исследуемые соединения хроматографической чистоты синтезированы в лаборатории химии алкалоидов Научно-производственного центра «Фитохимия» (г. Караганда) и идентифицированы физическими и физико-химическими методами анализа.

Результаты и их обсуждение

Измерение энтальпии растворения соединений в 96%-ном этаноле проводили на дифференциально-автоматическом калориметре ДАК-1-1А при 25°C и разбавлениях, равных 1:9000, 1:18000, 1:36000 (моль соединения: моль этанола). Методика измерения теплот растворения соединений описана в работах [1–4]. Калибровка прибора проведена путем измерения теплоты растворения трижды перекристаллизованного хлорида калия при разбавлениях, равных 1:1600, 1:2400, 1:3200 (моль соли: моль воды). Средняя теплота растворения KCl в воде 17640 ± 320 Дж/моль хорошо согласуется с его литературными величинами, равными 17577 ± 34 [5] и 17489 ± 371 Дж/моль [6].

При каждом разбавлении проведены по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Погрешности экспериментов и однородности их дисперсий рассчитывали методами математической статистики с применением критериев Стьюдента и Кокрена [7]. Уровень значимости используемых критериев 5%-ный.

Ниже в табл. 1–3 приведены результаты калориметрического исследования энтальпии растворения производных гармина в 96%-ном этаноле при различных разбавлениях.

Согласно [8], методом наименьших квадратов средние величины энтальпии растворения исследуемых соединений экстраполировали в область бесконечного разбавления с установлением зависимости $\Delta H_{\text{раст}}^m \sim f\sqrt{m}$ (m – моляльная концентрация). Для производных гармина эта зависимость описывается следующими уравнениями (кДж/моль):

$$\Delta H_{\text{раст}}^m \text{ C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl} = 30,0 + 432,6\sqrt{m}, \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{раст}}^m \text{ C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OI} = 64,6 - 683,6\sqrt{m}, \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{раст}}^m \text{ C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2 = 207,6 - 3997,3\sqrt{m}. \quad (3)$$

Из уравнений (1-3) вычислены стандартные энтальпии растворения гидрохлорида, метилииодида и N-оксида гармина 96%-ном этаноле при бесконечном разбавлении, равные соответственно 30,0±0,3, 207,6±6,2 и 64,6±2,6 кДж/моль.

Таблица 1. Энтальпии растворения гидрохлорида гармина в 96%-ном этаноле при разбавлениях (моль соединения:моль этанола), равных 1:9000 (I), 1:18000 (II), 1:36000 (III)

№ п/п	Масса C ₁₃ H ₁₃ N ₂ OCl, г	ΔH _{раст.} ^э Дж	ΔH _{раст.} ^м кДж/моль
I			
1	0,0023	0,4861	52,54
2	0,0023	0,4846	52,38
3	0,0023	0,4719	51,33
4	0,0023	0,4830	52,20
5	0,0023	0,4891	52,86
Среднее			52,26±0,71
II			
1	0,0012	0,2306	47,77
2	0,0012	0,2259	46,80
3	0,0012	0,2257	46,75
4	0,0012	0,2280	47,23
5	0,0012	0,2300	47,65
Среднее			47,24±0,58
III			
1	0,0006	0,0917	37,99
2	0,0006	0,0915	37,91
3	0,0006	0,0927	38,41
4	0,0006	0,0920	38,12
5	0,0006	0,0921	38,16
Среднее			38,12±0,24

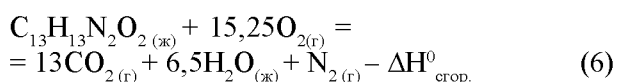
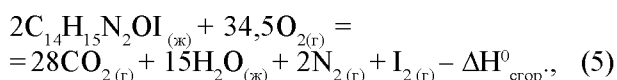
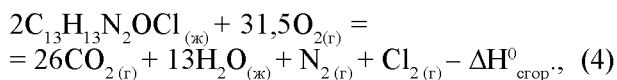
Таблица 2. Энтальпии растворения метилииодида гармина в 96%-ном этаноле при разбавлениях (моль соединения:моль этанола), равных 1:9000 (I), 1:18000 (II), 1:36000 (III)

№ п/п	Масса C ₁₄ H ₁₅ N ₂ OI, г	ΔH _{раст.} ^э Дж	ΔH _{раст.} ^м кДж/моль
I			
1	0,0033	0,1891	20,29
2	0,0033	0,1940	20,81
3	0,0033	0,1842	19,76
4	0,0033	0,1884	20,21
5	0,0033	0,1898	20,36
Среднее			20,29±0,17
II			
1	0,0017	0,2436	50,73
2	0,0017	0,2470	51,44
3	0,0017	0,2402	50,02
4	0,0017	0,2472	51,48
5	0,0017	0,2469	51,42
Среднее			51,02±0,79
III			
1	0,0008	0,2740	121,25
2	0,0008	0,2739	121,21
3	0,0008	0,2718	120,28
4	0,0008	0,2750	121,69
5	0,0008	0,2726	120,63
Среднее			121,01±0,69

Таблица 3. Энтальпии растворения N-оксида гармина в 96%-ном этаноле при разбавлениях (моль соединения:моль этанола), равных 1:9000 (I), 1:18000 (II), 1:36000 (III)

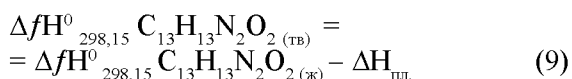
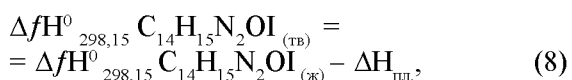
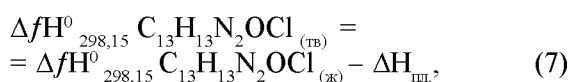
№ п/п	Масса C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O ₂ , г	ΔH _{раст.} ^э Дж	ΔH _{раст.} ^м кДж/моль
I			
1	0,0021	0,2885	31,33
2	0,0021	0,2941	31,94
3	0,0021	0,2856	31,02
4	0,0021	0,2849	30,94
5	0,0021	0,2929	31,81
Среднее			31,41±0,56
II			
1	0,0011	0,1956	40,56
2	0,0011	0,2004	41,55
3	0,0011	0,1960	40,64
4	0,0011	0,2000	41,47
5	0,0011	0,1969	40,83
Среднее			41,01±0,58
III			
1	0,0005	0,1054	48,08
2	0,0005	0,1060	48,35
3	0,0005	0,1064	48,54
4	0,0005	0,1051	47,94
5	0,0005	0,1070	48,81
Среднее			48,34±0,43

Далее для расчета стандартной энтальпии образования соединений проводили оценку $\Delta H_{\text{сгор.}}^0$ и $\Delta H_{\text{пл.}}^0$ по уравнениям, рекомендованным в [9–11] (табл. 4). Исходя из реакций



вычислили стандартную энтальпию образования жидких $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OI}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$.

Так как при 298,15 К данные соединения находятся в кристаллическом состоянии, по схемам



была вычислена их $\Delta fH_{298,15}^0$ в твердом состоянии.

Таким образом, впервые экспериментальным методом исследованы теплоты растворения в 96%-ном этаноле гидрохлорида, метилиодида и N-оксида гармина и на основании калориметрических данных определены их стандартные энтальпии растворения в 96%-ном этаноле.

Впервые косвенными методами рассчитаны энтальпии сгорания, образования и плавления данных соединений.

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. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1964. Т. 1. 302 с.
2. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 477 с.
3. Топор Н.Д., Сулоцкий Ю.Л. Высокотемпературная калориметрия неорганических веществ // Усп. хим. 1984. № 9. С. 1425-1462.
4. Кальве Э. Последние достижения микрокалориметрии // Журн. физ. хим. 1959. №6. С. 1161-1175.
5. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
6. Термические константы веществ. Справочник под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1982. Вып. 10, ч. 2. 444 с.
7. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
8. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
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. Морачевский А.С., Сладков И.В. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 137 с.

Резюме

Тәжірибе жүзінде және есептеу әдістері арқылы алкалоид гарминнің гидрохлоридінің, метилиодидінің және N-отығының термохимиялық қасиеттері зерттелді.

Summary

Thermochemic properties of alkaloid harmine of hydrochloride, methyl iodide and N-oxide were characterized using experimental and computation techniques.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», г. Караганда

Поступила 10.08.07г.