

УДК 541.11+547.944/945

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

## ТЕРМОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ПЕГАНИНА

Калориметрическим методом исследованы энтальпии растворения метилиодида и хелатного этиленгликолевого эфира борной кислоты пеганина 96%-ном этаноле. Выведены уравнения, описывающие зависимость  $\Delta H_{\text{растворения}}^m \sim f\sqrt{m}$  ( $m$ -моляльная концентрация) для исследуемых соединений. Теоретическими расчетами оценены  $\Delta H_{\text{сгорания}}^0$ ,  $\Delta H_{\text{плавления}}^0$ ,  $\Delta_f H_{298,15}^0$  соединений.

В плане разработки на базе природных источников высокоэффективных лекарственных препаратов практический интерес представляют алкалоиды, большинство из которых проявляют выраженное антиаритмическое, аритмогенное, местноанестезирующее, спазмолитическое, противовоспалительное, курареподобное, психотропное и антиоксидантное действие.

Для создания информационного банка данных по физико-химическим константам лекарственных препаратов и их паспортизации, нами исследованы термохимические свойства  $\Delta H_{\text{сгор.}}^0$ ,  $\Delta H_{\text{пл.}}^0$ ,  $\Delta_f H_{298,15}^0$  биологически активных производных алкалоида пеганина: его метилиодида и хелатного этиленгликолевого эфира борной кислоты.

Исследование теплоты растворения соединений в 96%-ном этаноле при трех разбавлениях, равных 1:9000, 1:18000, 1:36000 (моль алкалоида: моль этанола) проводили экспериментальным путем на изотермическом дифференциально-автоматическом калориметре ДАК-1-1А. Методика исследования подробно описана в работах [1-4]. Проверка работы 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 КСl в воде  $17640 \pm 320$  Дж/моль хорошо согласуется с его рекомендованными и справочными величинами, равными  $17577 \pm 34$  [5] и  $17489 \pm 371$  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 кри-

териев Стьюдента и Кокрена [7]. Уровень значимости используемых критериев 5%-ный.

Ниже в таблице приведены результаты калориметрических исследований.

Экспериментально полученные значения теплот растворения  $C_{12}H_{15}N_2OI$  и  $C_{15}H_{21}N_2O_5B$  в 96%-ном этаноле при указанных разбавлениях были экстраполированы в область бесконечного разбавления с использованием метода наименьших квадратов. На основании соотношения  $\Delta H_{\text{раств.}}^m \sim f\sqrt{m}$  ( $m$ -моляльная концентрация) [8] установлено, что зависимости энтальпий растворения исследуемых соединений от моляльной концентрации описываются следующими уравнениями (кДж/моль):

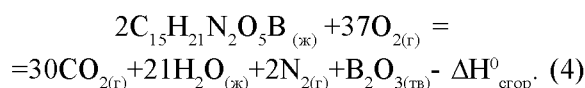
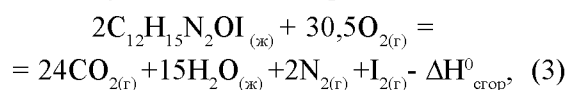
$$\Delta H_{\text{раств.}}^m (C_{12}H_{15}N_2OI) = 23,65 + 342,93 \sqrt{m}, \quad (1)$$

$$\Delta H_{\text{раств.}}^m (C_{15}H_{21}N_2O_5B) = 155,09 - 1863,3 \sqrt{m}, \quad (2)$$

из которых вычислены фундаментальные термохимические величины – стандартные энтальпии растворения данных соединений в 96%-ном этаноле при бесконечном разбавлении, равные соответственно  $23,65 \pm 0,23$  и  $155,1 \pm 0,8$  кДж/моль.

Далее по уравнениям Караша и Фроста, рекомендованным в [9], проводили оценку стандартной энтальпии сгорания. Усредненное значение теплот сгорания  $C_{12}H_{15}N_2OI$  и  $C_{15}H_{21}N_2O_5B$ , вычисленные по двум уравнениям равны соответственно  $-6725 \pm 236$  и  $-8637 \pm 258$  кДж/моль.

По циклу Гесса исходя из реакций:



**Экспериментальные значения энтальпии растворения метилиодида пеганина  $C_{12}H_{15}N_2OI$   
и хелатного этиленгликолевого эфира борной кислоты пеганина  $C_{15}H_{21}N_2O_5B$   
в 96%-ном этаноле при различных разбавлениях**

№ п.п.	Навеска $C_{12}H_{15}N_2OI, \text{ г}$	$\Delta H_{\text{раст}}^{\circ}$ Дж	$\Delta H_{\text{раст}}^m$ кДж·моль <sup>-1</sup>	Навеска $C_{15}H_{21}N_2O_5B, \text{ г}$	$\Delta H_{\text{раст}}^{\circ}$ Дж	$\Delta H_{\text{раст}}^m$ кДж·моль <sup>-1</sup>	
1:9000							
1	0,0031	0,3764	40,07	0,0024	0,5947	61,95	
2	0,0031	0,3769	40,12	0,0024	0,5965	62,13	
3	0,0031	0,3732	39,73	0,0024	0,5960	62,08	
4	0,0031	0,3752	39,94	0,0024	0,5944	61,92	
5	0,0031	0,3755	39,97	0,0024	0,5968	62,17	
			$\Delta \bar{H}_1^m = 39,97 \pm 0,19$				$\Delta \bar{H}_1^m = 62,05 \pm 0,14$
1:18000							
1	0,0016	0,1769	36,49	0,0012	0,4425	92,19	
2	0,0016	0,1770	36,51	0,0012	0,4442	92,54	
3	0,0016	0,1801	37,15	0,0012	0,4381	91,27	
4	0,0016	0,1799	37,11	0,0012	0,4444	92,58	
5	0,0016	0,1795	37,02	0,0012	0,4416	92,00	
			$\Delta \bar{H}_2^m = 36,86 \pm 0,41$				$\Delta \bar{H}_2^m = 92,12 \pm 0,66$
1:36000							
1	0,0008	0,0754	31,10	0,0006	0,2601	108,37	
2	0,0008	0,0765	31,56	0,0006	0,2595	108,12	
3	0,0008	0,0768	31,68	0,0006	0,2572	107,17	
4	0,0008	0,0752	31,02	0,0006	0,2575	107,29	
5	0,0008	0,0769	31,72	0,0006	0,2589	107,87	
			$\Delta \bar{H}_3^m = 31,42 \pm 0,41$				$\Delta \bar{H}_3^m = 107,76 \pm 0,64$

вычислены стандартные энтальпии образования соединений в жидком (расплавленном) состоянии, равные соответственно -145,5 и -909,3 кДж/моль. Необходимые для расчета значения  $\Delta_f H_{298,15}^{\circ} [CO_{2(г)}, H_2O_{(ж)}, B_2O_{3(тв)}]$  были заимствованы из [10-12].

В связи с тем, что при стандартной температуре (298,15 К) исследуемые соединения находятся в кристаллическом состоянии, была вычислена  $\Delta_f H_{298,15}^{\circ}$  их твердой модификации. Для этого проведена оценка  $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$  соединений по эмпирическим уравнениям, рекомендованным [13, 14], которые оказались равными соответственно 20,6 и 55,6 кДж/моль.

Расчет  $\Delta_f H_{298,15}^{\circ}$  (тв.) проводили по формуле

$$\Delta_f H_{298,15}^{\circ} (\text{тв.}) = \Delta_f H_{298,15}^{\circ} (\text{ж.}) - \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} \quad (5)$$

Подставляя значения  $\Delta_f H_{298,15}^{\circ}$  (ж.)  $\Delta H_{\text{пл}}^{\circ}$  в формулу (5), вычислили стандартные энтальпии образования  $C_{12}H_{15}N_2OI$  и  $C_{15}H_{21}N_2O_5B$  в кристаллических состояниях, равные соответственно -166,0 и -965,0 кДж/моль.

Таким образом, впервые экспериментальным методом исследованы теплоты растворения в

96%-ном этаноле производных природного алкалоида метилиодида и хелатного этиленгликолевого эфира борной кислоты пеганина и на основании калориметрических данных определены их стандартные энтальпии растворения в 96%-ном этаноле при бесконечном разбавлении. Рассчитаны стандартные энтальпии сгорания, плавления и образования вышеуказанных соединений.

Полученные термодимические константы являются первичными данными для включения в фундаментальные банки и справочники, представляют интерес для направленного синтеза аналогичных биологически активных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термодимия. 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., Супоницкий 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, 1977. 328 с.

6. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Вып. 10. Ч. 2. 442 с.

7. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: 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. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1970. Вып. 4. Ч. 1. С. 14.

11. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965. Вып. 1. С. 24.

12. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1972. Вып. 5. С. 530 с.

13. Викторов В.В. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М.: Химия, 1977. 360 с.

14. Морачевский А.С., Сладков И.В. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 137 с.

### Резюме

Изотермиялық калориметрия әдісімен табиғи алкалоид пеганиннің метилиодиді мен бор қышқылды хелатты этиленгликоль эфирінің 96%-ды этанолдағы еру энтальпиялары зерттеліп,  $DH_{\text{еру}}^0 = f\sqrt{m}$  ( $m$ -моляльды концентрация) тәуелділігінің тендеуі қорытылып шығарылды. Жуықталған термохимия әдістерімен аталған қосылыстардың стандартты түзілу энтальпиясы есептелді, жану және балқу жылуларының мәндері бағаланды.

Научно-производственный центр «Фитохимия»

г. Караганда

Поступила 4.05.07