

Ш.Б. КАСЕНОВА

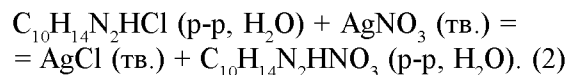
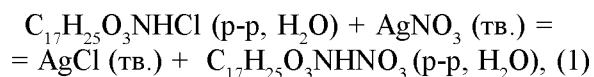
ТЕРМОХИМИЯ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ – НИТРАТОВ ДИМЕТИЛАМИНОАРГЛАБИНА $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ И АНАБАЗИНА $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$

Калориметрическим методом исследованы энтальпии растворения новых биологически активных соединений: нитратов диметиламиноарглабина и анабазина в воде. Выведены уравнения, описывающие зависимость $\Delta H_{\text{растворения}}^m \sim f\sqrt{m}$ (m – моляльная концентрация) для исследуемых соединений. Комбинированием экспериментальных и расчетных данных вычислены стандартные энтальпии образования исследуемых соединений из простых веществ.

В последнее время бурное развитие переживает новое самостоятельное направление науки – биотермодинамика. Актуальным вопросам термодинамики ряда биологически активных веществ в растворах посвящена монография [1]. Тем не менее, термохимия и химическая термодинамика биологически активных соединений, выделенных из растительного сырья, и их производных до настоящего времени изучены крайне недостаточно. В работах [2, 3] экспериментальными и расчетными методами исследованы термодинамические свойства гидрохлорида диметиламиноарглабина $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ (производного сесквитерпенового лактона арглабина, составляющего основу уникального фитопрепарата для лечения онкобольных) и алкалоида гидрохлорида анабазина и его производных.

В данной работе приводятся подробные результаты термохимического исследования новых производных арглабина и анабазина: кристаллических нитратов диметиламиноарглабина $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ и анабазина $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$. Краткая информация о термодинамических свойствах указанных соединений сообщена в работе [4].

Исходными соединениями для синтеза $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ и $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$ служили гидрохлорид диметиламиноарглабина $C_{17}H_{25}O_3NHCl$ (полученный в Карагандинском фармацевтическом заводе с чистотой 99,9 %), гидрохлорида анабазина квалификации «х.ч.» и $AgNO_3$ марки «ч.д.а.». Нитраты исследуемых соединений получали путем обменных реакций по следующим схемам:



Осадки $AgCl$ были отфильтрованы и высушены. Проведенный рентгенофазовый анализ осадков, полученных по реакциям (1, 2) показал их полную идентичность со справочными данными хлорида серебра [5]. Из фильтратов в вакууме получены кристаллы $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ (белое кристаллическое вещество с т.пл. 160-162°C) и $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$ (белое кристаллическое вещество с т.пл. 176-177°C), строение которых идентифицировано спектральными методами.

Экспериментальное определение энтальпии растворения нитратов диметиламиноарглабина и анабазина в воде проводили на калориметре ДАК-1-1А при разбавлениях моль соли: моль воды, равных 1:9000, 1:18000 и 1:36000 (для $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$) и 1:6000, 1:9000 и 1:18000 (для $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$). Проверку работы калориметра проводили путем измерения теплоты растворения трижды перекристаллизованного хлорида калия при разбавлениях, равных 1:1600, 1:2400, 1:3200 (моль соли: моль воды). Экспериментально определенная средняя величина ΔH^0 растворения KCl (17860+283 Дж/моль) удовлетворительно согласуется с рекомендованной величиной, равной (17577+340 Дж/моль) [6] и справочными данными по энтальпии растворения KCl при указанных разбавлениях [7].

Погрешности экспериментов и их однородность рассчитывали с применением критериев Стьюдента и Кокрена [8].

Ниже в таблице приведены результаты калориметрических исследований растворения исследуемых нитратов.

Приведенные в таблице результаты энтальпии растворения солей в дальнейшем использовались для вычисления их значений в области бесконечного разбавления. По [9] зависимость $\Delta H_{\text{раст.}}^m = f(m^{-1/2})$ (m – моляльная концентрация) для (I) и (II) описываются следующими уравнениями [кДж/моль]:

$$\Delta H_{\text{раст.}}^0 \text{ (I)} = 34,42 - 838,5 m^{-1/2}, \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{раст.}}^0 \text{ (II)} = 20,37 + 390,7 m^{-1/2}, \quad (4)$$

из которых вычислены стандартные энтальпии растворения $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ и $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$ в стандартном (бесконечно разбавленном) водном растворе, равные соответственно $34,42 + 0,39$ и $20,37 + 0,07$ кДж/моль.

В работах [2, 3] на основании проведенных калориметрических исследований были определены стандартные энтальпии образования ионов $[C_{17}H_{25}O_3NH]^+$ (-322,9 кДж/моль) и $[C_{10}H_{14}N_2H]^+$ (-67,4 кДж/моль). С использованием этих величин, значений энтальпий растворения $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ и $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$ в стандартном водном растворе и стандартной энтальпии образования иона NO_3^- в водном растворе (-207,40±0,50 кДж/моль) [10] согласно [11] по соотношениям:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(C_{17}H_{25}O_3NHNO_3 \text{ тв.}, 298,15) = \\ [\Delta_f H^0(C_{17}H_{25}O_3NH^+, \text{ р-р}, H_2O, \text{ ст. сост.}, 298,15) + \\ + \Delta_f H^0(NO_3^-, \text{ р-р}, H_2O, \text{ ст. сост.}, 298,15)] - \\ - \Delta H_{\text{раст.}}^0 C_{17}H_{25}O_3NHNO_3, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(C_{10}H_{14}N_2HNO_3 \text{ тв.}, 298,15) = \\ [\Delta_f H^0(C_{10}H_{14}N_2H^+, \text{ р-р}, H_2O, \text{ ст. сост.}, 298,15) + \\ + \Delta_f H^0(NO_3^-, \text{ р-р}, H_2O, \text{ ст. сост.}, 298,15)] - \\ - \Delta H_{\text{раст.}}^0 C_{10}H_{14}N_2HNO_3, \quad (6) \end{aligned}$$

вычислили стандартные энтальпии образования нитратов диметиламиноарглабина $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ и анабазина $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$ из простых веществ, равные соответственно $-564,7 \pm 0,7$ и $-295,2 \pm 0,5$ кДж/моль.

Найденные величины согласуются с нашими расчетными данными по энтальпиям образования $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ (-538,0 кДж/моль) [2] и $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$ (-279,0 кДж/моль) [3] с точностью соответственно 4,7 и 5,0 %.

ВЫВОДЫ

Впервые методом изотермической калориметрии при 25°C определены стандартные энтальпии растворения новых соединений: нитратов диметиламиноарглабина - $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ и анабазина - $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$. На основе полученных экспериментальных данных вычислены

Энтальпии растворения $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ (I) и $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$ (II) в воде

№ п.п	Масса (I), г	$Q_{\text{раст.}}^?$ Дж	$\Delta H_{\text{раст.}}^m$ кДж/моль	Масса (II), г	$Q_{\text{раст.}}^?$ Дж	$\Delta H_{\text{раст.}}^m$ кДж/моль
1:9000						
1.	0,0109	0,913	29,65	0,0104	1,058	22,91
2.	0,0108	0,911	29,86	0,0105	1,067	22,89
3.	0,0107	0,907	30,01	0,0106	1,082	22,99
4.	0,0109	0,905	29,39	0,0104	1,059	22,94
5.	0,0109	0,916	29,75	0,0103	1,045	22,85
$\Delta H_{\text{р1}}^m = 29,73 \pm 0,20$				$\Delta H_{\text{р1}}^m = 22,92 \pm 0,06$		
1:18000						
1.	0,0054	0,480	31,47	0,0070	0,707	22,75
2.	0,0053	0,473	31,59	0,0069	0,699	22,82
3.	0,0052	0,454	30,91	0,0069	0,693	22,62
4.	0,0054	0,485	31,79	0,0068	0,684	22,66
5.	0,0053	0,461	30,79	0,0070	0,705	22,68
$\Delta H_{\text{р2}}^m = 31,31 \pm 0,54$				$\Delta H_{\text{р2}}^m = 22,71 \pm 0,10$		
1:36000						
1.	0,0024	0,219	32,30	0,0034	0,330	21,86
2.	0,0025	0,224	31,72	0,0035	0,338	21,75
3.	0,0027	0,243	31,86	0,0034	0,350	21,90
4.	0,0027	0,246	32,25	0,0035	0,329	21,79
5.	0,0026	0,237	32,27	0,0034	0,319	21,77
$\Delta H_{\text{р3}}^m = 32,08 \pm 0,33$				$\Delta H_{\text{р3}}^m = 21,81 \pm 0,08$		

их стандартные энтальпии образования из простых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др.* Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.

2. *Касенов Б.К., Адекенов С.М., Мустафин Е.С., Тухметова Ж.К., Кулясов А.Т.* Термохимические характеристики сесквитерпеновых лактонов с общей формулой $C_{15}H_{18}O_3$ и их производных//Журнал физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 206-209.

3. *Касенов Б.К., Тухметова Ж.К., Адекенов С.М., Касенова Ш.Б., Кагарлицкий А.Д.* Термодинамические свойства гидрохлорида анабазина и его аналогов//Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 1. С. 1-34.

4. *Касенов Б.К., Тухметова Ж.К., Касенова Ш.Б., Адекенов С.М.* Термодинамические свойства нитратов диметиламиноарглабина, анабазина и лапаконитина//Материалы международной научно-практической конференции «Этапы становления, современное состояние и фундаментальные проблемы развития образования и науки Казахстана». Караганда. 2003. С. 476-477.

5. X-ray powder data file Am. Soc. Testing Materials (ASTM). Philadelphia. 1972.

6. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1977. 328 с.

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

8. *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: МГУ, 1970. 221 с.

9. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.

10. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. *Глушко В.П.* М.: Наука, 1968. Вып. 3. 222 с.

11. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. Ч. 2. М.: Изд-во МГУ, 1966. 436 с.

Резюме

Изотермиялық калориметрия әдісімен жаңа биологиялық белсенді қосылыстар, яғни диметиламиноарглабин $C_{17}H_{25}O_3NHNO_3$ және анабазин $C_{10}H_{14}N_2HNO_3$ нитраттарының судағы еру энтальпиялары зерттеліп, $DH_{ср}^0 f\sqrt{m}$ (m – моляльды концентрация) тәуелділігінің тендеуі қорытылып шығарылды. Тәжірибе жүзінде алынған және есептеулік нәтижелер қолданылып, аталған қосылыстардың жай заттардан стандартты түзілу энтальпиясы есеп-телді.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия», г. Караганда Поступила 15.05.2008 г.