

Ш. Б. КАСЕНОВА, Ж. К. ТУХМЕТОВА, А. Ж. АБИЛЬДАЕВА,
Г. ХАБДОЛДА, Б. И. ТУЛЕУОВ, Б. К. КАСЕНОВ, С. М. АДЕКЕНОВ

ТЕРМОДИНАМИКА СТЕРОИДНОГО САПОГЕНИНА ДИГИТОГЕНИНА

Стероидные сапогенины являются одним из классов природных соединений, обладающих ценными биологическими свойствами для лечения атеросклеротических изменений в организме человека. Для оценки вероятности прохождения реакций и направления протекания процессов с целью получения различных производных этих соединений необходима достоверная информация об их термодинамических свойствах.

В связи с вышеизложенным целью данной работы являлось исследование термодинамических свойств ($\Delta H^{\circ}_{\text{раст}}$, $\Delta fH^{\circ}_{298,15}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{гор}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{пл}}$, $C^{\circ}_p \sim f(T)$) стероидного сапогенина дигитогенина методами экспериментальной калориметрии и расчетными способами термохимии.

Данное соединение $C_{27}H_{46}O_5$ ($T_{\text{пл}} = 285-287^{\circ}\text{C}$) хроматографической чистоты получено в результате кислотного гидролиза стероидного сапони-на дигитонина. Ниже приведена структурная формула дигитогенина.

Методом изотермической калориметрии ($T=25^{\circ}\text{C}$) на приборе ДАК-1-1А (дифференциально-автоматический калориметр) проводили исследование энтальпии растворения $C_{27}H_{46}O_5$ в диоксане при разбавлениях 1:9000, 1:18000 и 1:36000 (моль вещества:моль растворителя). При каждом разбавлении проведены по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Погрешность экспериментов и однородности их дисперсий рассчитывали методами математической статистики с применением критериев Стьюдента и Кокрена [1]. Уровень значимости используемых критериев 5%-ный.

Перед проведением эксперимента проводили калибровку прибора ДАК-1-1А 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 17610 ± 333 Дж/моль хорошо согласуется с его рекомендованными и справочными величинами, равными 17577 ± 34 [2] и 17489 ± 371 Дж/моль [3]. В таблице приведены результаты калориметрического исследования.

Усредненные значения экспериментально определенных энтальпий растворения соединения ($\Delta \bar{H}^m_1$, $\Delta \bar{H}^m_2$, $\Delta \bar{H}^m_3$) при трех разбавлениях в дальнейшем были использованы для расчета $\Delta H^{\circ}_{\text{раст}}$ $C_{27}H_{46}O_5$ в бесконечно разбавленном водном растворе. Экстраполяционным методом выведено уравнение, аналогично [4], которое показывает прямолинейную зависимость энтальпии

Таблица 1. Экспериментальные значения энтальпии растворения дигитогенина (М. вес = 450,6633) в диоксане при различных разбавлениях

| № п/п | Разбавление | Навеска $C_{27}H_{46}O_5$, г | $Q_{\text{растворения}}$, Дж | $\Delta H^m_{\text{растворения}}$, кДж/моль |
|--|-------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| 1 | 1:9000 | 0,0029 | 0,297 | 46,15 |
| 2 | | 0,0031 | 0,329 | 47,83 |
| 3 | | 0,0029 | 0,297 | 46,00 |
| 4 | | 0,0029 | 0,300 | 46,62 |
| 5 | | 0,0029 | 0,302 | 46,93 |
| $\Delta \bar{H}^m_1 = 46,71 \pm 0,91$ | | | | |
| 1 | 1:18000 | 0,0015 | 0,296 | 88,93 |
| 2 | | 0,0015 | 0,292 | 87,83 |
| 3 | | 0,0015 | 0,297 | 89,23 |
| 4 | | 0,0015 | 0,295 | 88,63 |
| 5 | | 0,0015 | 0,292 | 87,73 |
| $\Delta \bar{H}^m_2 = 88,45 \pm 0,86$ | | | | |
| 1 | 1:36000 | 0,0007 | 0,171 | 110,09 |
| 2 | | 0,0007 | 0,167 | 107,51 |
| 3 | | 0,0007 | 0,167 | 107,51 |
| 4 | | 0,0007 | 0,166 | 106,87 |
| 5 | | 0,0007 | 0,170 | 109,45 |
| $\Delta \bar{H}^m_3 = 108,29 \pm 1,74$ | | | | |

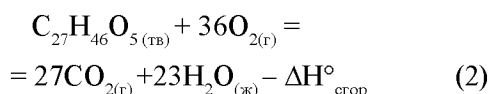
растворения дигитогенина от моляльной концентрации (\sqrt{m}):

$$\Delta H_{\text{раст.}}^m = 171,1 - 3460,1 \sqrt{m}, \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

решением которого найдена стандартная энтальпия растворения дигитогенина в диоксане при бесконечном разбавлении, равная $171,1 \pm 1,5$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию сгорания $\Delta H_{\text{сгор.}}^{\circ}(298,15)$ $C_{27}H_{46}O_5$ вычисляли по уравнениям Караша и Фроста, рекомендованным в [5]. Усредненное значение теплоты сгорания $C_{27}H_{46}O_5$, вычисленные по двум уравнениям равно -16344 ± 441 кДж/моль.

Исходя из реакции



рассчитана стандартная энтальпия образования соединения в жидком (расплавленном) состоянии, равная $-866,5$ кДж/моль. Необходимые для расчета значения $\Delta fH^{\circ}(298,15)$ [$CO_{2(г)}$, $H_2O_{(ж)}$] были заимствованы из [6].

В связи с тем, что при стандартной температуре $298,15$ К исследуемое соединение находится в кристаллическом состоянии, была вычислена $\Delta fH^{\circ}(298,15)$ его твердой модификации. Для этого проведена оценка $\Delta H_{\text{пл.}}^{\circ}$ соединения по эмпирическому уравнению Гамбилла [7], которая оказалась равной $333,5$ кДж/моль.

По формуле

$$\Delta fH^{\circ}(298,15)_{(тв)} = \Delta fH^{\circ}(298,15)_{(ж)} - \Delta H_{\text{пл.}}^{\circ} \quad (3)$$

вычислили стандартную энтальпию образования $C_{27}H_{46}O_5$ в кристаллическом состоянии, равную $-1200,0$ кДж/моль.

Методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-с-400 исследована изобарная теплоемкость дигитогенина в интервале 173 - $T_{\text{пл-100}}$ К. Теория и методика проведения эксперимента подробно описана в [8, 9]. При каждой измеряемой температуре через 25 К проводили по пять параллельных опытов, полученные результаты усредняли, обрабатывали методами математической статистики [1] и были рассчитаны удельные и молярные значения теплоемкости. Хладагентом служил жидкий азот.

Работа прибора проверена по определению теплоемкости α - Al_2O_3 : опытное значение $C_p^{\circ}(298,15)$ α - Al_2O_3 , равное $76,0$ Дж/(моль·К) удовлетворительно совпадало с его рекомендо-

ванной величиной $79,0$ Дж/(моль·К) [10]. Допустимая погрешность прибора по паспортным данным составляет ± 10 %.

В табл. 2 приведены значения удельной и молярной теплоемкости. Графическая зависимость $C_p^{\circ} \sim (T)$ представлена на рисунке.

Таблица 2. Удельные и молярные значения теплоемкости дигитогенина

| T, К | $C_p \pm \delta$, Дж/(г·К) | $C_p^{\circ} \pm \Delta$, Дж/(моль·К) |
|--------|-----------------------------|--|
| 173 | 1,4896 \pm 0,0248 | 671 \pm 31 |
| 198 | 2,6376 \pm 0,0425 | 1189 \pm 53 |
| 223 | 3,5006 \pm 0,0630 | 1578 \pm 79 |
| 248 | 3,1570 \pm 0,0685 | 1423 \pm 86 |
| 273 | 2,2022 \pm 0,0693 | 992 \pm 87 |
| 298,15 | 1,7604 \pm 0,0489 | 793 \pm 61 |
| 323 | 1,5056 \pm 0,0408 | 679 \pm 51 |
| 348 | 1,1022 \pm 0,0281 | 497 \pm 35 |
| 373 | 1,5391 \pm 0,0392 | 694 \pm 49 |
| 398 | 1,6840 \pm 0,0452 | 759 \pm 57 |
| 423 | 1,7636 \pm 0,0525 | 795 \pm 66 |
| 448 | 1,9867 \pm 0,0423 | 895 \pm 53 |

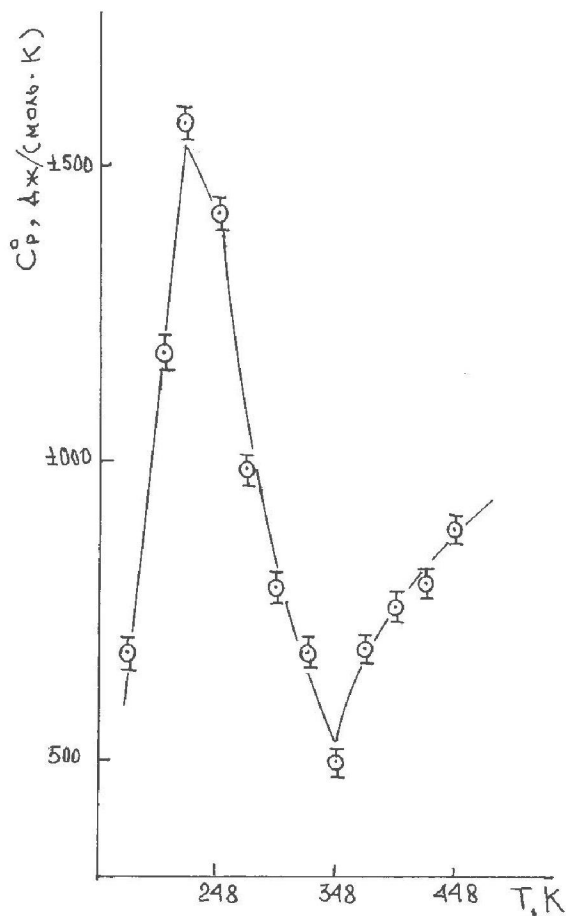
На кривой зависимости $C_p^{\circ} \sim (T)$ у дигитогенина в исследуемом температурном интервале наблюдаются изломы: при 223 К имеется скачкообразный пик, с температуры 497 К теплоемкость соединения снова увеличивается. Это явление по-видимому, связано со структурными перестройками или наличием фазового перехода II-рода. В связи с аномальным явлением для исследуемого соединения выведены 3 уравнения теплоемкости [Дж/(моль·К)]:

$$C_{p1}^{\circ} = -(2464 \pm 164) + (18125 \pm 1207) \cdot 10^{-3} T, \quad (4) \\ (173-223 \text{ К})$$

$$C_{p2}^{\circ} = (271 \pm 18) - (1209 \pm 80) \cdot 10^{-3} T + (784 \pm 52) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (5) \\ (223-348 \text{ К})$$

$$C_{p3}^{\circ} = (3117 \pm 207) - (2694 \pm 179) \cdot 10^{-3} T - (2038 \pm 136) \cdot 10^5 T^{-2}. \\ (348-448 \text{ К}) \quad (6)$$

Таким образом, впервые экспериментальными методами исследованы теплоты растворения дигитогенина в диоксане и температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 173 - 423 К. На основании калориметрических данных определена стандартная энтальпия растворения данного соединения в бесконечно разбавленном растворе, выявлен λ -образный характер



Зависимость теплоемкости дигитогенина от температуры

теплоемкости, выведены уравнения, описывающие температурную зависимость теплоемкости. Впервые расчетными методами получены данные по оценке стандартных энтальпий сгорания, образования и плавления.

Результаты представленные в данной работе необходимы для направленного синтеза аналогичных соединений, паспортизации и стандартизации биологически активных веществ, являются первичными информационными материалами для загрузки в фундаментальные банки данных и справочники термодинамических констант природных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: МГУ, 1970. 221 с.
2. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1977. 328 с.
3. Термические константы веществ. Справочник. Под ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Вып. 10, ч. 2. 442 с.
4. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
5. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М.: Высшая школа, 1974. 288 с.
6. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977. 329 с.
7. Викторов В.В. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М.: Химия, 1977. 360 с.
8. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. 223 с.
9. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актыбинск: Актыбинский завод «Эталон», 1986. 48 с.
10. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105) Pressure and Higher Temperatures. Washington, 1978. P. 456.

УДК 66-971+581.13

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия»

Поступила 2.02.07г.