

Б.К. КАСЕНОВ,¹ А.Ж. АБИЛЬДАЕВА,¹ Ш.Б. КАСЕНОВА,¹

Б.Б. РАХИМОВА,² Ж.И. САГИНТАЕВА,¹ С.М. АДЕКЕНОВ²

(¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда,

²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», г. Караганда)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ФЛАВОНОИДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация

Приближенными методами оценены значения стандартной энтальпии сгорания ряда флавоноидов и их производных, и вычислены их теплоты плавления. С использованием полученных данных рассчитаны стандартные энтальпии образования данных соединений.

Ключевые слова: флавоноиды, производные флавоноидов, энтальпия, термодинамика, цикл гесса.

Кілт сөздер: флавоноидтар, флавоноидтар туындылары, энтальпия, термодинамика, гесс циклі.

Keywords: flavonoids, derivatives of flavonoids, enthalpy, thermodynamics, cycle hess.

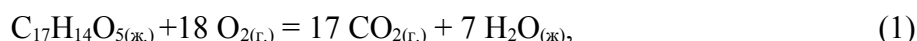
В фармакологии и фармацевтике особый интерес представляют фенольные соединения, в частности, флавоноиды, обладающие широким спектром биологической активности [1].

Следует отметить, что природные источники не могут полностью удовлетворить потребности современной фармацевтической промышленности. Поэтому наряду с поисками перспективных природных физиологически активных веществ, разработка методов их направленного синтеза является задачей актуальной как в теоретическом, так и в практическом плане. Для этого необходимо знание энергетических характеристик химических соединений в зависимости от состава, структуры, что требует постановки задачи по экспериментальным и теоретическим исследованиям в области термохимии и термодинамики природных соединений. В работе [2] нами впервые были рассчитаны термодинамические характеристики некоторых биологически активных соединений – терпеноидов, алкалоидов, флавоноидов и их производных.

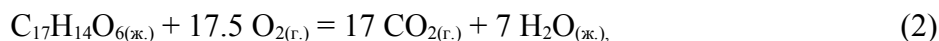
Данная работа является продолжением [2] и ее цель - расчет термодинамических свойств ряда флавоноидов и их производных, такие как теплоты сгорания, плавления и образования.

Энтальпии сгорания исследуемых флавоноидов и их производных в жидком состоянии с одинаковыми брутто – формулами ($C_{17}H_{14}O_6$, $C_{17}H_{14}O_7$, $C_{17}H_{14}O_8$, $C_{18}H_{16}O_7$ и $C_{18}H_{16}O_8$), но с изменениями в структуре оценены по методам Караша и Фроста [3]. В таблице приведены усредненные значения энтальпии сгорания флавоноидов ($-\Delta H^0_{\text{сгор.}}$), рассчитанные указанными способами.

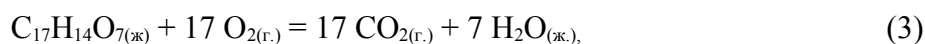
Далее, по циклу Гесса вычислили стандартные энтальпии образования 7', 4' – диметилового эфира апигенина:



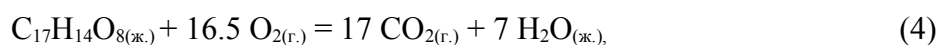
велутина, пектолинаригенина, цирсимаритина:



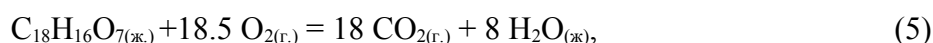
эупалитина, яцеозидина, 3, 3' – диметилового эфира кверцетина:



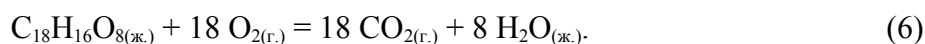
аксилярина, эупатолитина, 3,5 – диметилового эфира мирицетина, 5,7,2',4'-тетрагидрокси – 6,5' – диметоксифлавона, 5,7,3',4'-тетрагидрокси – 6,5' – диметоксифлавона:



пендулетина, эупатилина, 3,7,3'-триметилового эфира кверцетина, 3,5-дигидрокси-6,7,8-триметоксифлавона в жидком состоянии (табл.) по реакции:



а также аркапиллина, судачинина, 5,7,4'-тригидрокси-6,3',5'-триметоксифлавона, 5,7,3'-тригидрокси-6,4',5'-триметоксифлавона, 5,3',4'-тригидрокси-6,7,5'-триметоксифлавона:



Необходимые значения для расчета энтальпии образования исследуемых соединений $\Delta H^0(298.15)$ $CO_{2(\text{г.})}$ и $H_2O_{(\text{ж.})}$ заимствованы из справочника [4].

Таблица –Термодинамические характеристики флавоноидов и их производных

№	Соединение	- $\Delta H^0_{\text{сгор.}}$ кДж/моль	$\Delta H^0_{\text{пл.}}$ кДж/моль	- $\Delta H^0(298.15)$, кДж/моль	
				жид.	тврд.

1	2	3	4	5	6
1	Аксилярин	8325	131.3	371.3	502.6
2	Аркапиллин	9049	174.6	326.6	501.2
3	Велутин	8528	108.3	168.4	276.6
4	Пектолинаригенин	8528	103.7	168.4	272.1
5	Пендулетин	9107	136.8	269.1	405.9
6	Судачинин	9049	147.4	326.6	474.0
7	Эупалитин	8427	135.9	269.4	405.3
1	2	3	4	5	6
8	Эупатолитин	8325	152.3	371.3	523.6
9	Эупатилин	9107	139.0	269.1	408.1
10	Цирсимаритин	8528	114.0	168.4	282.4
11	Яцеозидин	8427	121.8	269.4	391.2
12	3,5-дигидрокси-6,7,8- триметоксифлаво	9107	135.6	269.1	404.7
13	5,3',4'-тригидрокси- 6,7,5'–триметоксифлаво	9049	156.3	326.6	482.9
14	3',7,3'- триметиловый эфир кверцетина	9107	135.7	269.1	404.8
15	5,7,3'-тригидрокси-6,4',5'- триметоксифлаво	9049	157.5	326.6	484.1
16	5,7,4'-тригидрокси-6,3,5'- триметоксифлаво	9049	140.4	326.6	467.1
17	3,3'-диметиловый эфир кверцетина	8427	121.0	269.4	390.4
18	3,5' – диметиловый эфир мирицетина	8325	147.8	371.3	519.1
19	7,4'- диметиловый эфир апигенина	8630	84.6	66.4	151.0
20	5,7,2',4'-тетрагидрокси-6,5'- диметоксифлаво	8325	155.2	371.3	526.5
21	5,7,3',4'-тетрагидрокси-6,5'- диметоксифлаво	8325	148.4	371.3	519.7

Так как флавоноиды и их производные при стандартной температуре (298.15 К) находятся в кристаллической форме, предстояло оценить их стандартную энтальпию образования в твердом состоянии. Для этого сначала проведена оценка их $\Delta H^0_{\text{пл}}$ по уравнению Гамбилла [5]:

$$\Delta H^0_{\text{пл}} / T_{\text{пл}} = 20.72 \cdot 10^{0.00324 \cdot M}, \quad (7)$$

где M – молекулярный вес соединения, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления соединения. $T_{\text{пл}}$ соединений заимствованы из [6]. Полученные результаты по $\Delta H^0_{\text{пл}}$ флавоноидов и их производных приведены в таблице.

Далее по уравнению:

$$\Delta_f H^0(298.15) C_a H_b O_c (\text{тв.}) = \Delta_f H^0(298.15) C_a H_b O_c (\text{ж}) - \Delta H^0_{\text{пл}}. \quad (8)$$

вычислены стандартные энтальпии образования исследуемых флавоноидов в твердом состоянии (табл.).

Таким образом, впервые были рассчитаны термодинамические свойства ряда флавоноидов и их производных, которые представляют интерес для физической химии биологически активных веществ, а также для направленного синтеза и физико – химического моделирования процессов с их участием.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Максютин Н.П., Литвиненко В.И. // Фенольные соединения и их биологические функции. М.: Наука. 1968. С.7-26.
- 2 Касенов Б.К., Тухметова Ж.К., Касенова Ш.Б., Абильдаева А.Ж., Адекенов С.М. // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. №3. С.514-516.
- 3 Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М.: Высшая школа, 1974. 288с.
- 4 Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977. 329с.
- 5 Викторов В.В. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М.: Химия, 1977. 360с.
- 6 Прибыткова Л.Н., Адекенов С.М. Флавоноиды растений рода *Artemisia*. Алматы: Гылым, 1999. 180с.

REFERENCES

- 1 Maksytina N.P., Litvinenko V.I. *M.: Nauka*. **1968**, 7-26 (in Russ.).
- 2 Kasenov B.K., Tuhmetova Zh.K., Kasenova Sh.B., Abildaeva A.Zh., Adekenov S.M. *J prikladnoi khymii*. **2004**, 77, 3, 514-516 (in Russ.).
- 3 Kazanskay A.S., Skoblo V.A. *M.: Visshay shkola*, **1974**, 288 (in Russ.).
- 4 Rybin V.A., Ostroumov M.A., Svit T.F. *Termodinamicheskie svoistva veshstv: Spravochnik. L.: Khymii*, **1977**, 329 (in Russ.).

- 5 Viktorov V.V. *M.: Chernyi*, 1977, 360 (in Russ.).
6 Pribitkov L.N., Adekenov S.M. *Almaty: Gilim*, 1999, 180 (in Russ.).

Резюме

*Б.Қ. Қасенов, Ә.Ж. Әбілдаева, Ш.Б. Қасенова,
Б.Б. Рахимова, Ж.И. Сағынтаева, С.М. Әдекенев*

(Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ,
² «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі» АҚ, Қарағанды қ.)

ҮМІТТІ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАР – БІРҚАТАР ФЛАВОНОИДТАРДЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Мақалада 20-дан астам флавоноидтар мен олардың туындылары аксиларин, аркапиллин, велутин, пектолинаригенин, пендулетин, судачинин, эупалитин, эупатолитин, эупатилин, цирсимаритин, яцеозидин, 3,5-дигидрокси-6,7,8-үшметоксифлавоны, 5,3',4'-үшгидрокси-6,7,5'-үшметоксифлавоны, 3',7,3'-кверцетиннің үшметилді эфирі, 5,7,3'-үшгидрокси-6,4',5'-үшметоксифлавоны, 5,7,4'-үшгидрокси-6,3,5'-үшметоксифлавоны, 3,3'-кверцетиннің диметилді эфирі, 3,5' – мирицетин диметил эфирі, 7,4'-апигениннің диметилді эфирі, 5,7,2',4'-тетрагидрокси-6,5'-диметоксифлавоны, 5,7,3',4'-тетрагидрокси-6,5'-диметоксифлавонының термодинамикалық қасиеттерін есептеу нәтижелері келтірілген.

Зерттеу нәтижелері биологиялық белсенді заттардың (ББЗ) физикалық химиясына, қосылыстардың іргелі мәліметтері - термодинамикалық және термохимиялық тұрақтылар банкіне, сол сияқты берілген қасиеттері бар (ББЗ) бағытты синтезіне елеулі үлес қосады.

Кілт сөздер: флавоноидтар, флавоноидтар туындылары, энтальпия, термодинамика, гесс циклі.

Summary

*B.K. Kassenov, A.ZH. Abildaeva, SH.B. Kassenova,
B.B. Rahimova, ZH.I. Sagintaeva, S.M. Adekenov*

(Chemical and metallurgical institute of. Z.Abisheva, Karaganda,
JSC International Research and Production Holding Fitokhimiya, Karaganda)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF A ROW FLAVONOIDS –
PERSPECTIVE BIOLOGICALLY ACTIVE CONNECTIONS

Results of calculations of thermodynamic properties are given in article (an enthalpy of combustion, melting and education) more than 20 flavonoids and their derivatives of: aksilarin, arkapillin, velutin, pektolarigenin, penduletin, sudachinin, eupalitin, eupatolin, eupatilin, sircimaritin, yaseozidin, 3,5-digidroksi-6,7,8-trimetoksiflavona, 5,3',4'-trigidroksi-6,7,5'-trimetoksiflavon, 3',7,3 '-trimetil ether kversetin, 5,7,3 '-trigidroksi-6,4,5'-trimetoksiflavon, 5,7,4'-trigidroksi-6,3,5'-trimetoksiflavon, 3,3'-dimetil ether kversetin, 3,5' – dimetil ether mirisitin, 7,4 '-dimetil ether apigenin, 5,7,2', 4 '-tetragidroksi-6,5 '-dimetoksiflavon, 5,7,3', 4 '-tetragidroksi-6,5 '-dimetoksiflavon.

Results of researches are of interest to physical chemistry of the biologically active agents (BAC), banks of fundamental these thermochemical and thermodynamic constants of connections, and also to the directed synthesis of BAC with the set properties.

Keywords: flavonoids, derivatives of flavonoids, enthalpy, thermodynamics, cycle hess.

Поступила 13.01.2013 г.