

## Химические науки

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА  
СВЯЗИ В ДИЕНАХ

Виноградова М.Г., Жерихова А.М.,  
Серёгин Э.А.

Тверской государственный университет, Тверь,  
e-mail: mgvinog@mail.ru

Энергия разрыва связи – один из факторов, обуславливающих стабильность молекул и вещества в целом. Скудность (и разноречивость) экспериментальных данных по энергиям разрыва связей отдельных классов соединений делает

актуальной задачу их расчётно-теоретического определения [1–4].

Для получения достоверной численной информации при помощи феноменологических методов нужны надёжные исходные данные по ключевым соединениям выбираемого ряда. Анализ числовых данных по энергиям разрыва связей в диенах позволил выявить определенные закономерности.

1. Энергии разрыва связей  $D_{298}$  в диенах уменьшаются с увеличением длины цепи молекулы.

Ср. (в кДж/моль[5]):

	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2-\text{H}$
$D_{298}$	478,8	347,3±12,6
	$\text{CH}_2=\text{CH}\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$
$D_{298}$	427,7	320,5±4,2

2. Наибольшую энергию разрыва связи в диенах имеют цис-изомеры.

Ср. (в кДж/моль[5]):

	(E) - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	(Z) - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$
$D_{298}$	490,4±8,4	495,8±8,4

3. Энергии разрыва связей  $D_{298}$  зависят от положения двойных связей в цепи молекулы

Ср. (в кДж/моль [5;6]):

	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{H}$
$D_{298}$	347,3±12,6	365,0
	(E) - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
$D_{298}$	490,4±8,4	329,7[6]

4. Энергии разрыва связей C–H в диенах несколько уменьшаются при появлении OH- группы в цепи молекулы.

Ср. (в кДж/моль[5]):

	$\text{CH}_2=\text{CH}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}\underset{\text{H}}{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$
$D_{298}$	320,5±4,2	288,7±4,2

5. Энергии разрыва связей C–H в диенах зависят от расположения этой связи в молекуле.

Ср. (в кДж/моль[5]):

	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$
$D_{298}$	478,8	427,7
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_2=\text{CH}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{CH}=\text{CH}_2$
$D_{298}$	347,3±12,6	320,5±4,2

В работе также построены графические зависимости энергий разрыва связей от степени замещения  $l$ . Такие зависимости позволяют оценить влияние вида и числа разных заместителей

на энергию разрыва связей. Найдено, что эти зависимости в общем случае нелинейны, однако линии замещения на одну и ту же группу симбатны между собой.

Список литературы

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. – Тверь: ТвГУ, 2002. – 232 с.
2. Виноградова М.Г., Папулов Ю.Г., Куликов Г.С., Султанов М.Б. Энергии разрыва связей в аминах и алкенах // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2013. – Вып. 15. – № 14. – С. 181–184.
3. Папулова Д.Р. О методах расчета энергии химических связей // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 1. – С. 151–157.
4. Папулова Д.Р., Виноградова М.Г., Стороженко М.В. Энергии разрыва связей в спиртах // Вестник Тверск. гос. ун-та. Сер. «Химия». – 2012. – № 13. – С. 99–103.
5. Yu-Ran Luo. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. – Florida: CRC Press., 2003. – 380 p.
6. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 1,4 – БУТАНДИОЛА И ЕГО ПОЛУПРОДУКТОВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И МЕДИЦИНЕ.**

Каверин В.В.

*Научно-производственное объединение «Фармбытхим», Тула, e-mail: Walekaw\_t@mail.ru*

Одним из наиболее важных мономеров, имеющим основополагающее значение для развития целого ряда отраслей в мире является 1,4-бутандиол (1,4-БД). Более 2,5 млн тонн в год используется его в производстве полиэфирных материалов и полиуретанов, полибутилентерефталата, поливинилпирролидона и специальных растворителей [1].

В тоже время, 1,4-бутандиол и его полупродукты используется также и в малотоннажной химии в качестве компонентов при производстве лекарственных композиций и полимерных материалов для фармации, которые применяются в медицине.

В частности известно, что в качестве противоопухолевого средства алкилирующего действия при химиотерапии для лечения онкологических заболеваний применяется препарат бусульфан (бис-метилсульфоновый эфир бутандиола-1, 4), это алкилсульфонат [2], который является производным бутандиола-1,4 и метансульфоновой кислоты.

Бусульфан (милеран) оказывает цитостатическое (подавляющее деление клеток) действие на миелоидные клетки (клетки костного мозга, из которых образуются клетки крови – эритроциты и тромбоциты). В относительно низких дозах избирательно угнетает гранулоцитопоз (процесс образования гранулоцитов – клеток крови). При хроническом гранулоцитарном лейкозе (злокачественной опухоли, возникающей из кроветворных клеток и поражающей костный мозг/рак крови/) препарат уменьшает общее количество гранулоцитов, облегчает симптомы заболевания и улучшает клиническое состояние больного. Обычно препарат применяется при лечении хронического миелолейкоза, истинной

полицитемии, эссенциальной тромбоцитемии, миелофиброза [3].

Приведены данные [4] по применению бусульфана в онкологической практике, например, для подготовки к трансплантации костного мозга у детей и последующей индивидуализации дозирования с целью улучшения клинических результатов.

Лекарственные системы пролонгированного действия представляют большой интерес для современной фармации, поскольку позволяют осуществлять контроль над процессом высвобождения и доставки активного (лекарственного) вещества в соответствии с реальной потребностью живого организма [5]. Длительное обеспечение постоянной концентрации лекарственного вещества в организме позволяет эффективно осуществлять терапию, попутно устраняя раздражающее действие лекарства на желудочно-кишечный тракт и другие побочные эффекты.

В настоящее время уже разработаны, промышленно производятся и применяются различные лекарственные препараты пролонгированного действия на основе полимолочной (PLA) и полигликолевой (PLGA) кислот, а также сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA). В зависимости от молекулярной массы, степени кристалличности и других факторов время действия препаратов на основе таких полимеров может составлять от нескольких недель до нескольких лет [6].

Наиболее часто для создания систем доставки лекарств пролонгированного действия используют сложные полиэфиры. Они легко подвергаются деструкции вследствие гидролиза сложноэфирной связи, продукты гидролиза выводятся, включаясь в метаболизм, а скорость гидролиза можно регулировать за счет изменения химического состава и структуры (со)полимера [7]. В свою очередь, наибольшее внимание среди сложных полиэфиров привлекают сложные алифатические полиэфиры: полимолочная и полигликолевая кислоты, а также сополимеры молочной и гликолевой кислот, обладающие хорошей биодеструктируемостью и биосовместимостью [8].

Основным мономером для синтеза полимолочной кислоты является молочная (2-гидроксипропионовая) кислота, существующая в двух оптически активных конфигурациях. L(+)-изомер вырабатывается человеческим организмом и организмами других млекопитающих; бактериальные системы (например, *Lactobacilli*) способны вырабатывать как D(–), так и L(+) – энантиомеры [9]. Синтез полимера ведут, как правило, либо из L(+)-молочной кислоты, либо из рацемической смеси D(–) и L(+) изомеров.

В основе одного из способов получения полимолочной кислоты с высокой молекулярной массой лежит предварительный синтез олигомера с достаточным количеством концевых гидроксильных и карбоксильных групп. Полимолочную кислоту ( $M_w > 100$  кДа) синтезируют из олигомера с  $M_w = 2,10$  кДа и модифици-