

Фізична хімія

УДК 544.33

ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ПОХІДНИХ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ 2-ЦІАНО-3-(5-АРИЛ-2-ФУРИЛ) АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ В ТВЕРДОМУ СТАНІ

**Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак¹, В. Дібрівний,
В. Сергєєв, Ю. Павловський**

*Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com*

*¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

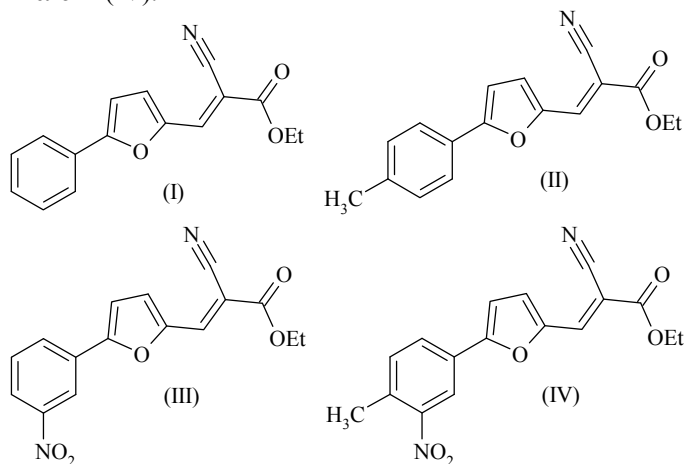
Методом бомбової калориметрії визначено енергії згорання етилового естеру 2-ціано-3-(5-феніл-2-фурил) акрилової кислоти, етилового естеру 2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, етилового естеру 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, етилового естеру 2-ціано-3-[5-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти. За експериментальними даними розраховано значення ентальпії згорання ($\Delta_c H_{298}^0$) та утворення ($\Delta_f H_{298}^0$) досліджених сполук.

Ключові слова: ентальпія згорання, ентальпія утворення, похідні фурану, етиловий естер 2-ціано-3-(5-феніл-2-фурил)акрилової кислоти, етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти.

Гетероциклічні сполуки значно поширені в природі [1–3]. Багато з них є особливо важливими для живих організмів, адже слугують основними компонентами в біологічних процесах. Наприклад, нуклеїнові кислоти, які є похідними піромідинової та пуринової циклічної системи, відповідають за механізм реплікації. Хлорофіл та гем – похідні порфіринової циклічної системи – беруть участь у процесах фотосинтезу в рослин. Також гетероциклічними сполуками є вітаміни групи В: тіамін, рибофлавін, піридоксол, нікотинамід. Тому серед лікарських засобів вони посідають важливе місце. Багато лікарських речовин отримуються з натуральної сировини, однак, значно більшу їхню кількість синтезують з натуральних або синтетичних сполук. Зокрема, похідні фуранового циклу часто використовують під час синтезу біологічно активних сполук, що виявляють антибактеріальну, протисудомну, протипухлинну, туберкулостатичну дії.

Визначення термодинамічних властивостей речовин дає змогу оптимізувати процеси їхнього синтезу, очищення та застосування сполук, а також слугує вивченню енергетичних властивостей молекул [4, 5, 6].

Для досліджень обрано такий ряд етилових естерів: етиловий естер 2-ціано-3-(5-феніл-2-фурил) акрилової кислоти (I); етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (II); етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (III); етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (IV).



Речовини синтезували за відомою методикою [7]. Будову речовини підтверджували результатами газового аналізу продуктів згорання після калориметричних досліджень, а також даними ІЧ-спектроскопії з використанням спектрофотометра "Specord". У спектрах досліджуваних зразків не виявлено смуг поглинання, які не властиві речовинам цього класу. Індивідуальність сполуки підтверджували методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silufol UV-254.

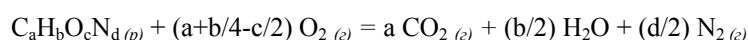
Перед калориметричними дослідженнями зразки попередньо очищали методом перекристалізації. Щоб бути впевненим у максимальній чистоті продукту, досягнутій перекристалізацією, дослідження проводили, використовуючи зразки речовин, отримані після різної кратності перекристалізації з суміші розчинників етанол-диметилформамід, а саме: зразки 1 і 2 відібрані після три і чотирикратної перекристалізації, відповідно [8]. Кратність перекристалізації зумовлена відтворюваністю результатів.

Енергію згорання речовин визначали на прецизійному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою ($\pm 0,003$ К) та статичною калориметричною бомбою. Енергетичний еквівалент калориметричної системи ($W = 15\,300 \pm 9$ Дж/В) визначали з точністю $\pm 0,06$ % спалюванням еталонної бензойної кислоти марки К-1 з вмістом основного компонента $99,995 \pm 0,01$ мол%. Теплота згорання бензойної кислоти з урахуванням фактора Джессупа $\Delta U_v = -26\,434,4$ Дж/г.

Досліджувані сполуки за нормальних умов перебувають у твердому агрегатному стані. Перед проведенням дослідження речовини перетирали в халцедоновій ступці, таблетували у прес-формі та розташовували у платиновому тиглі. Запалювання зразків в умовах дослідження ініціювали розрядом конденсаторів на ніхромовій дротині, що підпалювала бавовняну нитку. Початковий тиск кисню, попередньо очищеного від горючих домішок, вуглекислого газу та води, становив 32 кПа, а початкова температура головного періоду у всіх експериментах – 298,15 К.

Після кожного спалювання виконували кількісний аналіз продуктів згорання на наявність моно- та діоксиду вуглецю, сажі й азотної кислоти. Кількість утвореного діоксиду вуглецю визначали за методом Россіні [9] з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Надійність газового аналізу підтверджена серією експериментів під час спалювання стандартної бензойної кислоти. Вміст монооксиду вуглецю контролювали в окремих дослідках за допомогою індикаторних трубок з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ г. Кількість сажі, яка утворювалася на стінках платинового тигля, визначали зважуванням з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Вміст HNO_3 визначали титруванням 0,1н розчином NaOH [10].

Реакцію згорання досліджених сполук описує рівняння



Внутрішню енергію згорання в умовах дослідів обчислювали за формулою

$$-\Delta_c U_{298,15} = \frac{W \cdot \Delta T - q_n - q_{\text{HNO}_3} + q_c}{m},$$

де m – маса речовини, що згоріла під час дослідів; W – енергетичний еквівалент калориметричної системи; ΔT – істинне зростання температури; q_n – поправка на теплоту згорання нитки (16 704,2 Дж/г) [11]; q_{HNO_3} – поправка на теплоту утворення розчину кислоти HNO_3 (59 Дж/г) [11]; q_c – поправка на теплоту згорання сажі (32 800 Дж/г) [11].

Результати розрахунку калориметричного визначення внутрішньої енергії згорання речовин та повнота згорання сполук наведені в табл. 1. Повноту згорання розраховували, як співвідношення маси діоксиду вуглецю, визначеного за результатами газового аналізу ($m^{\text{експ}}$), до маси діоксиду вуглецю, розрахованого за початковою наважкою речовини, яку брали для дослідження ($m^{\text{теор}}$). Статистичне опрацювання експериментальних даних виконували з урахуванням критерію Стьюдента для 5% рівня значимості.

Стандартну ентальпію згорання $\Delta_c H^0_{298}$ (кДж/моль) досліджуваних сполук розраховували за середніми значеннями зміни внутрішньої енергії в умовах дослідів $\Delta_c U$ з урахуванням поправки Уошберна π [12, 13] та поправки на роботу розширення ΔnRT .

Стандартну ентальпію утворення $\Delta_f H^0_{298}$ досліджуваних речовин визначали з використанням стандартної ентальпії згорання та стандартних ентальпій утворення продуктів згорання, кДж/моль: $\Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2(\text{газ})) = 398,512 \pm 0,046$; $\Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{рід.})) = 285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_f H^0_{298}(\text{N}_2(\text{газ})) = 0$ [14].

Результати калориметричного визначення стандартних ентальпій згорання та утворення досліджуваних речовин у кристалічному стані за 298 К наведені у табл. 2.

Таблиця 1

Результати калориметричного визначення енергії згорання похідних
3-(5-арил-2-фурил)-2-ціан-акрилової кислоти

Номер зразка	m, г	ΔT , В	Дж			$-\Delta_c U$, Дж·г ⁻¹	$m^{\text{експ}}/m^{\text{розр}}$
			q_n	Q_{HNO_3}	q_c		
Етиловий естер 2-ціано-3-(5-феніл-2-фурил) акрилової кислоти (I), тв.							
1	0,29137	0,56740	89,1	11,8	26,2	29 538	0,9957
1	0,29343	0,56931	71,8	7,1	29,4	29 515	0,9955
1	0,29638	0,57713	93,6	8,3	23,6	29 528	0,9950
2	0,29435	0,57230	88,0	8,4	32,4	29 530	0,9945
2	0,28966	0,56426	90,3	6,2	20,0	29 540	0,9960
2	0,29006	0,56331	75,6	7,5	25,3	29 514	0,9952
2	0,29865	0,58046	81,3	9,6	27,6	29 525	0,9954
Середнє значення $-\Delta_c U=29\ 527\pm 10$							
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (II), тв							
1	0,29570	0,58978	75,3	16,2	36,1	30 329	1,0000
1	0,28961	0,57877	88,1	14,8	28,0	30 317	0,9994
1	0,29854	0,59654	91,2	15,6	30,1	30 315	0,9990
1	0,29457	0,58699	69,7	11,8	23,5	30 291	0,9994
2	0,29123	0,58127	74,5	14,8	21,5	30 304	0,9985
2	0,29456	0,58852	90,4	15,9	25,8	30 295	0,9999
2	0,29139	0,58110	70,3	14,2	18,7	30 286	0,9989
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (III), тв.							
1	0,29498	0,48009	60,4	13,6	25,9	24 738	0,9958
1	0,28954	0,47231	72,9	9,4	27,4	24 768	0,9970
1	0,29712	0,48444	55,0	8,9	15,3	24 782	0,9997
2	0,29130	0,47627	91,0	13,6	23,8	24 737	0,9978
2	0,32090	0,52161	68,0	13,6	34,8	24 723	0,9979
2	0,29198	0,47700	84,3	14,6	30,5	24 761	0,9994
2	0,30105	0,49123	74,6	15,3	21,9	24 739	0,9990
Середнє значення: $-\Delta_c U=24\ 750\pm 13$							
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (IV), тв.							
1	0,28785	0,48716	80,9	11,2	28,5	25 673	0,9935
1	0,29439	0,49926	91,2	14,3	35,6	25 710	0,9992
1	0,31747	0,53703	75,4	11,8	28,0	25 694	0,9944
2	0,29863	0,50571	84,4	13,0	29,4	25 681	0,9946
2	0,29177	0,49432	89,1	11,2	42,8	25 724	0,9986
2	0,30993	0,52582	85,2	14,2	29,0	25 730	0,9941
Середнє значення: $-\Delta_c U=25\ 709\pm 18$							

Таблиця 2

Енергія, стандартні ентальпії згорання та утворення етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціан-акрилової кислоти в твердому стані, кДж/моль

Речовина	$-\Delta U$	$-\pi$	ΔnRT	$-\Delta_c H^0_{298}$	$-\Delta_f H^0_{298}$
I	7 892,1±2,7	5,7	-3,1	7 900,1±2,7	253,2±2,7
II	8 525,2±2,7	5,9	-4,3	8 535,5±2,7	297,9±2,7
III	7 728,8±4,1	6,2	1,2	7 735,0±4,1	277,4±4,1
IV	8 389,0±6,0	6,4	0	8 395,6±6,0	295,1±6,0

1. *Ковтуненко В. О.* Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. К., 1997.
2. The Merck index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. Merck & Co., Inc, 2001.
3. *Крыльський Д. В., Сливкин А. И.* Гетероциклические лекарственные вещества Воронеж, 2007.
4. *Flores H., Camarillo E. A., Amador P.* Enthalpies of combustion and formation of benzenesulfonamide and some of its derivatives // J. Chem. Thermodyn. 2012. Vol. 47. P. 408–411.
5. *Taberero A., Martin del Valle E. M., Galan M. A.* Estimation of sublimation enthalpies of solids constituted by aromatic and/or polycyclic aliphatic rings by using a group contribution method // Chem. Engin. AIChE J. 2012. Vol. 58. N 9. P. 2875–2884.
6. *Santos R. C., Leal J. P.* A review on prediction methods for molar enthalpies of vaporization of hydrocarbons // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2012. Vol. 41 P. 043101.
7. *Ганущак Н. И., Лесюк А. И., Федорович И. С.,* и др. Синтез и превращения производных и аналогов α -цианокоричной кислоты // Журн. органич. химии. 2000. Т. 36. Вып. 11. С. 1727–1732.
8. *Yaws C. L., Chen D. H.* Density of solid-organic compounds // C. L. Yaws, ed. Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons, William Andrew Inc., 2008. Ch 5. P. 207–295.
9. *Rossini F. D.* The heats of combustion methane and carbon monoxide // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1931. Vol. 6. P. 37–50.
10. *Wieser M. E., Coplen T. P.* Atomic weights of the elements 2009 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. P. 359–396.
11. *Дібрівний В. М.* Хімічна термодинаміка Бор-, Силіцій та Нітрогенвмісних органічних пероксидів: дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 2008. 390 с.
12. *Rossini F. D.* Experimental Thermochemistry. Interscience Publishers. N. Y., London, 1956. Vol. 2. P. 326.
13. *Sunner S., Mansson M.* Experimental Chemical Thermodynamics, Combustion calorimetry. Interscience Publishers. Pergamon Press, 1979. Vol. 1. P. 459 p.
14. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // J. Chem. Thermodynamics. 1978. № 10. P. 903.

ENTHALPIES OF FORMATION OF ETHYL 3- (5-ARYL-2-FURYL) -2-CYANO-ACRYLIC ACID DERIVATIVES IN THE SOLID STATE**R. Kos, I. Sobechko, Yu. Horak¹, V. Dibrivnyi, V. Sergeev, Yu. Pavlovskiy**

*National University "Lviv Polytechnic"
Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine;
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com*

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Using the results of investigation by bomb calorimetry method the combustion enthalpy ($\Delta_c H_{298}^0$) and heat of formation ($\Delta_f H_{298}^0$) of ethyl ester of [2-cyano]-3-(4-phenyl) furanacrylic acid ($\Delta_c H_{298}^0 = -7900,1 \pm 2,7$ kJ/mol) ($\Delta_f H_{298}^0 = -253,2 \pm 2,7$ kJ/mol), ethyl ester of [2-cyano]3-(4-(4-methylphenyl) furanacrylic acid ($\Delta_c H_{298}^0 = -8535,5 \pm 2,7$ kJ/mol) ($\Delta_f H_{298}^0 = -297,9 \pm 2,7$ kJ/mol), ethyl ester of [2-cyano]3-(4-(3-nitrophenyl) furanacrylic acid ($\Delta_c H_{298}^0 = -7735,0 \pm 4,1$ kJ/mol) ($\Delta_f H_{298}^0 = -277,4 \pm$ kJ/mol), ethyl ester of [2-cyano]3-(4-(4-methyl-3-nitrophenyl) furanacrylic acid ($\Delta_c H_{298}^0 = -8395,6 \pm 6,0$ kJ/mol) ($\Delta_f H_{298}^0 = -295,1 \pm 6,0$ kJ/mol) were determined for the first time.

Key words: enthalpy of combustion, enthalpy of formation, furan derivatives, ethyl [2-cyano]-3-(4-phenyl)furanacrylic acid, ethyl [2-cyano]-3-(4-(4-methylphenyl)furanacrylic acid, ethyl [2-cyano]-3-(4-(3-nitrophenyl)furanacrylic acid, ethyl [2-cyano]-3-(4-(4-methyl-3-nitrophenyl)furanacrylic acid.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016