

УДК 544.33

ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ 3-(5-АРИЛ-2-ФУРИЛ)-2-ЦІАНОПРОПЕНАМІДІВ У КОНДЕНСОВАНОМУ СТАНІ

Я. Четвержук, І. Собечко, Ю. Горак¹, В. Сергєєв

Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: chetverzhukyana@gmail.com;

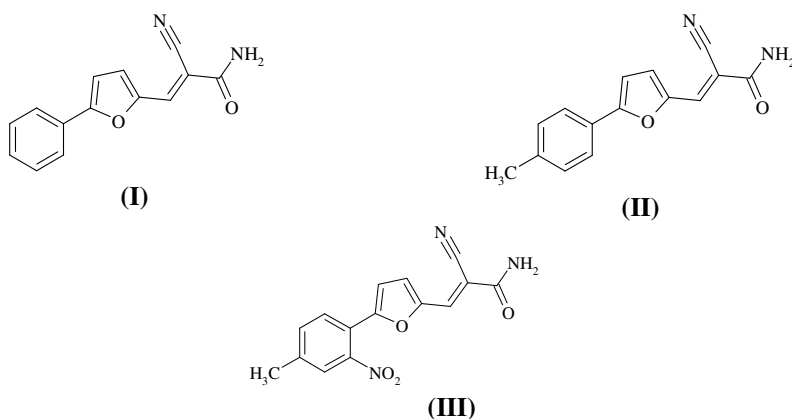
¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Уперше визначено ентальпійні характеристики 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенамідів у конденсованому стані. Методом бомбової калориметрії визначено величини енергії згорання 3-(5-феніл-2-фурил)-2-ціанопропенаміду $\Delta U_{c298} = -28711 \pm 22$ кДж/моль; 3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенаміду $\Delta U_{c298} = -29664 \pm 10$ кДж/моль; 3-[5-(2-нітро-4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенаміду $\Delta U_{c298} = -24720 \pm 18$ кДж/моль. За експериментальними даними розраховано значення ентальпії згорання ($\Delta_c H_{(298)}^0$) та утворення ($\Delta_f H_{(298)}^0$) (кДж/моль) 3-(5-феніл-2-фурил)-2-ціанопропенаміду ($\Delta_c H_{298}^0 = -6844,0 \pm 5,2$; $\Delta_f H_{298}^0 = -94,3 \pm 5,2$); 3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенаміду ($\Delta_c H_{298}^0 = -7491,0 \pm 2,4$; $\Delta_f H_{298}^0 = -126,6 \pm 2,4$); 3-[5-(2-нітро-4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенаміду ($\Delta_c H_{298}^0 = -7353,4 \pm 5,4$; $\Delta_f H_{298}^0 = -122,3 \pm 5,4$).

Ключові слова: ентальпія згорання, ентальпія утворення, арилфурані, 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенаміди.

Похідні фурану широко використовують як медичні препарати. Багато з них є відомими лікарськими препаратами (фурацилін, ніфуроксазид, фуразолідон тощо) [1, 2]. 3-(5-Арил-2-фурил)-2-ціанопропенаміди, що містять фармакофорний арилфурановий фрагмент і функційні групи для подальших трансформацій, є зручними проміжними речовинами у конструюванні біологічно активних сполук. Тому важливо визначити термодинамічні властивості таких речовин, що потрібно для оптимізації процесів їх синтезу та очищення.

У цій праці ми визначали характеристики трьох представників 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенамідів (I–III):



Синтез досліджуваних речовин описаний у [3]. Їхню будову підтверджують дані ЯМР- та ІЧ-спектроскопії, а також результати газового аналізу продуктів згорання після калориметричних досліджень.

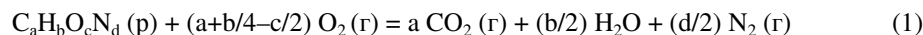
У дослідженнях використовували взірці речовини, отримані після 4- та 5-кратної перекристалізації з диметилформаміду. Чистоту продуктів перекристалізації підтверджено відтворюваністю результатів, отриманих за спалювання речовини, взятої після різної кількості перекристалізацій.

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 ($W=14911,1 \pm 8,5$ 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 $\Delta U_v = -26434,4$ Дж/г.

За нормальних умов досліджувані сполуки перебувають у твердому стані. Перед початком дослідження речовину таблетували у прес-формі з нержавіючої сталі за допомогою ручного пресу. Таблетку обв'язували бавовняною ниткою і розташовували у платиновій чашці. Запалювання зразка під час дослідження ініціювали розрядом конденсаторів через ніхромову дротину, яка підпалювала бавовняну нитку. Початковий тиск кисню, попередньо очищеного від горючих домішок, вуглекислого газу та води, становив 30 кПа, а початкова температура головного періоду у всіх експериментах – 298,15 К.

Масу речовини, що згоріла, визначали за кількість CO_2 в газоподібних продуктах згорання [4] з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Вміст монооксиду вуглецю контролювали в окремих дослідках за допомогою індикаторних трубок з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Надійність газового аналізу підтверджено серією експериментів зі спалювання стандартної бензойної кислоти. Кількість сажі, яка утворювалася на стінках платинової чашки, визначали зважуванням платинової чашки з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Вміст HNO_3 , що утворюється в досліді, визначали титруванням 0,1н розчином NaOH .

Реакції згорання досліджуваних речовин описуємо рівнянням (1):



Енергію згорання в умовах дослідів розраховували за формулою (2):

$$-U_{C(298,15)} = \frac{W \cdot \Delta T - q_n - q_{HNO_3} + q_c}{m}, \quad (2)$$

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); q_{HNO_3} – поправка на теплоту утворення розчину азотної кислоти (59 Дж/г); q_c – поправка на теплоту згорання сажі (32 800 Дж/г) [4]. Значення енергії згорання та повноти згорання речовин наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Результати калориметричного визначення енергії згорання досліджуваних сполук

Ступінь перекристалі- зації	m, г	ΔT , В	q_n	q_{HNO_3}	q_c	$-\Delta U$, Дж/г	$m_{експ}/m_{розн}$
			Дж				
3-(5-феніл-2-фурил)-2-ціанопропенамід (I)							
4-кратний	0,205375	0,40052	88,4	13,6	35,4	28755	0,9985
	0,148793	0,28944	70,5	7,7	27,1	28662	0,9968
	0,254715	0,49484	84,4	14,8	32,8	28707	0,9995
5-кратний	0,165295	0,32345	99,8	9,4	38,4	28750	0,9956
	0,158955	0,31009	79,8	8,6	28,5	28712	0,9965
	0,115855	0,22740	91,3	5,9	29,2	28680	0,9999
Середнє значення: $-\Delta U=28711 \pm 22$							
3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенамід (II)							
4-кратний	0,207165	0,41673	81,0	13,0	26,2	29667	0,9965
	0,162065	0,32735	88,4	8,9	20,3	29643	0,9995
	0,213990	0,43076	83,0	11,2	24,6	29690	0,9992
5-кратний	0,191400	0,28569	84,9	12,4	23,0	29659	0,9985
	0,227965	0,45788	85,3	15,3	33,3	29654	0,9999
	0,249260	0,50081	89,8	16,5	34,1	29669	0,9998
Середнє значення: $-\Delta U=29664 \pm 10$							
3-[5-(2-нітро-4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенамід (III)							
4-кратний	0,320677	0,53608	76,9	27,1	40,5	24729	0,9998
	0,193141	0,32441	85,5	11,8	44,0	24769	0,9995
	0,315712	0,52798	85,0	15,9	30,2	24712	0,9983
5-кратний	0,281873	0,47158	77,3	19,5	32,8	24719	0,9981
	0,371552	0,62141	87,8	23,6	29,4	24718	0,9976
	0,310434	0,51763	76,3	19,5	37,2	24674	1,0000
Середнє значення: $-\Delta_c U=24720 \pm 18$							

Повноту згорання розраховували як співвідношення маси CO_2 , визначеного за результатами газового аналізу ($m_{експ}$), до маси CO_2 , який теоретично утворюється за рівнянням (1) для наважки досліджуваного зразка ($m_{розн}$). Статистичне опрацювання експериментальних даних виконували з урахуванням критерію Стьюдента для 5% рівня значимості.

Стандартну ентальпію згорання $\Delta_c H_{298}^0$ (кДж/моль) досліджуваних сполук розраховували за середніми значеннями зміни внутрішньої енергії в умовах досліду $\Delta_c U$ з урахуванням поправки Уошберна π [5, 6] та поправки на роботу розширення ΔnRT .

Стандартну ентальпію утворення $\Delta_f H_{298}^0$ досліджуваних речовин визначали з використанням стандартної ентальпії згорання та стандартних ентальпій утворення продуктів згорання, кДж/моль: $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2(\text{газ}))=398,512\pm 0,046$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{рід.}))=285,829\pm 0,040\pm 1\cdot 10^{-4}$; $\Delta_f H_{298}^0(\text{N}_2(\text{газ}))=0$ [7].

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

Таблиця 2

Енергія, стандартні ентальпії згорання та утворення досліджуваних речовин у твердому стані, кДж/моль

Речовина	$-\Delta U_b$	$-\pi$	ΔnRT	$-\Delta_c H_{298}^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$
I	6840,3±5,2	5,0	1,24	6844,0±5,2	94,3±5,2
II	7483,3±2,4	5,2	2,48	7491,0±2,4	126,6±2,4
III	7348,6±5,4	5,7	1,86	7353,4±5,4	122,3±5,4

Унаслідок проведених досліджень вперше визначено ентальпійні характеристики для 3-(5-феніл-2-фурил)-2-ціанопроренаміду, 3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопроренаміду, 3-[5-(2-нітро-4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопроренаміду. Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані для оптимізації процесів синтезу, очищення та розділення цих сполук.

1. Ковтуненко В. О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. Київ: Перун, 1997.
2. Karateev A., Koryagin A., Litvinov D., Sumtsova L., Taranukha Ya. New network polymers based on furfurylglycidyl ether // Chemistry & Chemical Technology. 2008. Vol. 2. N 1. P. 19–26.
3. Лесюк А. И., Федорович И. С., Обушак Н. Д. Синтез и превращения производных и аналогов α -цианокоричной кислоты // Журн. Орг. химии. 2000. Т. 36. Вып. 11. С. 1727–1732.
4. Дібрівний В. М. Хімічна термодинаміка Бор-, Силіцій та Нітрогеновмісних органічних пероксидів: дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 2008. 390 с.
5. Rossini F. D. The heats of combustion methane and carbon monoxide // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1931. Vol. 6. P. 37–50.
6. Sunner S., Mansson M. Experimental Chemical Thermodynamics, Combustion calorimetry. Interscience Publishers. Pergamon Press, 1979. Vol. 1.
7. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // J. Chem. Thermodynamics. 1978. N 10. P. 903.

ENTHALPIES OF FORMATION OF 2-CYANO-3-[5-ARYL-2-FURYL]-2-PROPENAMIDE DERIVATIVES IN THE SOLID STATE

Y. Chetverzhuk, I. Sobechko, Yu. Horak¹, V. Sergeev, G. Melnyk

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

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

Enthalpic characteristics for 2-cyano-3-[5-aryl-2-furyl]-2-propenamides in the condensed state were determined for the first time. From the results of investigation using bomb calorimetry method the energies of combustion for 2-cyano-3-[5-phenyl-2-furyl]-2-propenamide $\Delta U_{c,298} = -28711 \pm 22$ kJ/mol, for 2-cyano-3-[5-(4-methylphenyl)-2-furyl]-2-propenamide $\Delta U_{c,298} = -29664 \pm 10$ kJ/mol and for 2-cyano-3-[5-(2-nitro-4-methylphenyl)-2-furyl]-2-propenamide $\Delta U_{c,298} = -24720 \pm 18$ kJ/mol were defined.

From the results of investigation the combustion enthalpies ($\Delta_c H^0_{(298)}$) and heats of formation ($\Delta_f H^0_{(298)}$) (kJ/mol) for 2-cyano-3-[5-phenyl-2-furyl]-2-propenamide ($\Delta_c H^0_{(298)} = -6844,0 \pm 5,2$) ($\Delta_f H^0_{(298)} = -94,3 \pm 5,2$), for 2-cyano-3-[5-(4-methylphenyl)-2-furyl]-2-propenamide ($\Delta_c H^0_{(298)} = -7491,0 \pm 2,4$) ($\Delta_f H^0_{(298)} = -126,6 \pm 2,4$), for 2-cyano-3-[5-(2-nitro-4-methylphenyl)-2-furyl]-2-propenamide ($\Delta_c H^0_{(298)} = -7353,4 \pm 5,4$ kJ/mol) ($\Delta_f H^0_{(298)} = -122,3 \pm 5,4$) were calculated.

Key words: combustion enthalpy, formation enthalpy, arylfurans, 2-cyano-3-(5-aryl-2-furyl)-2-propenamides.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017