

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 2-МЕТИЛ-5-ФЕНІЛФУРАН-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

І. Собечко^{1*}, В. Дібрівний¹, Ю. Горак²,
Р. Прокоп¹, М. Новик¹, Г. Мельник¹, Л. Гошко¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com;

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Інтегральним ефузійним методом Кнудсена досліджено температурну залежність тиску насиченої пари та розраховано ентальпію сублимації 2-метил-5-фенілфурани-3-карбонової кислоти. Проведено перерахунок ентальпії сублимації до 298 К. Розраховано ентальпії утворення в конденсованому та газоподібному стані.

Ключові слова: ентальпія утворення в твердому та газоподібному стані, ентальпія сублимації, 2-метил-5-фенілфурани-3-карбонова кислота.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.348>

Арилфурани належать до так званих каркасних сполук, структурні фрагменти яких входять до складу багатьох речовин, які виявляють біологічну активність [1–2]. Деякі з них застосовують як лікарські засоби з широким спектром фармакофорних властивостей [3]. Тому дослідження термодинамічних властивостей такого класу речовин є актуальною проблемою сьогодення.

Для досліджень обрано 2-метил-5-фенілфурани-3-карбонову кислоту, синтез якої проводили в три етапи за наведеною на рис.1 схемою.

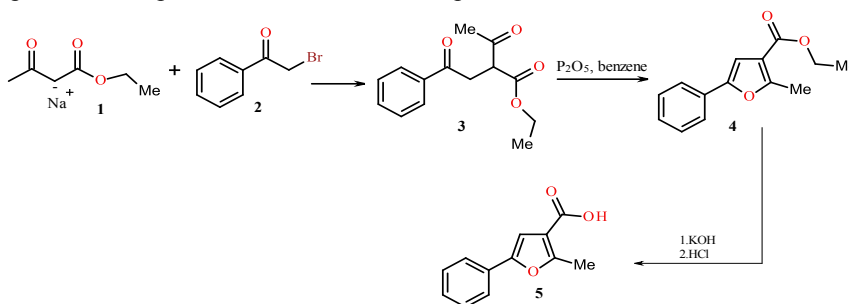


Рис.1. Схема синтезу 2-метил-5-фенілфурани-3-карбонової кислоти
Fig.1 Scheme of synthesis of 2-methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid

На першому етапі з етилацетоацетату (1) та суспензії металічного натрію у толуені при додаванні фенацилброміду (2) отримували етил-2-ацетил-4-оксо-4-арилбутанон (3), який на другому етапі реагував з пентаоксидом фосфору у середовищі бензину, утворюючи етиловий естер 5-арил-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти (4). На третьому етапі, обмилуючи синтезований естер (4), отримували 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонову кислоту (5). Синтезовані безбарвні кристали кислоти відфільтровували і багаторазово перекристалізували з етанолу. Для термохімічних досліджень використовували зразки кислоти, отримані після різної кратності перекристалізації, а саме зразки № 1 і 2 відібрано після чотирьох та п'ятикратної перекристалізації, відповідно.

Ідентифікацію зразків проводили за результатами ЯМР спектроскопії. Спектри ЯМР ^1H записували на приладі Varian 600 (600 МГц) з використанням розчинника ДМСО- d_6 . Хімічні зміщення (δ , м.ч.) наведені відносно сигналу ДМСО (2,50 м.ч.).

^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ 2,65 (s, 3H, CH_3), 7,16 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H, fur), 7,31 (t, $J = 8,1$ Hz, 1H, C_6H_5), 7,55 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, C_6H_5), 7,81 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, C_6H_5), 11,09 (bs, COOH).

Ступінь чистоти речовини підтверджено сталістю тиску насиченої пари, ентальпії сублімації та згоряння зразків, узятих на різних ступенях очищення.

Ентальпію сублімації кислоти розраховували за температурною залежністю тиску насиченої пари, визначеної інтегральним еффузійним методом Кнудсена. Конструктивні особливості еффузійної установки аналогічні до описаних в [4]. Конструкцію камери та мембран запозичено з [5]. Методику проведення експериментів підбирали згідно з рекомендаціями [4].

Вакуумна система установки створювала розрідження 0,1 Па за 45 ± 15 с. Масу ефундованої упродовж дослідження речовини ($\Delta m_{\text{эф}}$) визначали за різницею маси камери до та після дослідження з використанням ваги ВЛР-200 з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Точність підтримування температури зразка (T) та тривалості еффузії (τ) становили $\pm 0,1$ К та ± 10 с, відповідно.

Надійність роботи установки визначали у багатьох дослідках з визначення температурної залежності тиску пари еталонної бензойної кислоти марки К-1 в температурному інтервалі 322,7–353,5 К із застосуванням мембрани, товщина та діаметр якої становили 0,05 та 0,5903 мм, відповідно. Леткі домішки, які б спотворювали результати експериментальних досліджень, видаляли на стадії формування поверхні досліджуваного зразка. Цю стадію вважали завершеною, коли швидкість ефузії зразка відтворювалася в межах 1 % за фіксованої температури. Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари бензойної кислоти опрацьовували методом найменших квадратів та апроксимували у вигляді лінійного рівняння: $\ln P(\text{Па}) = (34,57 \pm 0,96) - (11052 \pm 326) \cdot 1/T$; коефіцієнт кореляції $R = 0,997$. Розраховане значення ентальпії сублімації бензойної кислоти становить $91,9 \pm 2,7$ кДж/моль. Це значення добре узгоджується з величиною $\Delta_{\text{sub}}H = 93,0 \pm 4,0$ кДж/моль, отриманою Гінкелем та Круїфом еффузійним методом у температурному інтервалі 294–331 К [6]. Тут і надалі стандартне відхилення середнього значення величин розраховано з урахуванням критерію Стьюдента для 5 %-го рівня значимості.

Досліди з визначення тиску насиченої пари кислоти проводили так само, як і для бензойної кислоти. Результати еффузійних вимірювань, включаючи тиск насиченої пари речовини (P), лінійне рівняння температурної залежності тиску

насиченої пари в координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса та величину ентальпії сублимації ($\Delta_{sub}H$), наведено в табл. 1.

Енергію згорання кислоти визначали за допомогою калориметра В-08-МА з ізотермічною оболонкою ($\pm 0,003$ К). Енергетичний еквівалент калориметричної системи ($W=15277\pm 10$ Дж/В) визначали спалюванням еталонної бензойної кислоти марки К-1, теплота згорання якої з урахуванням фактора Джессупа становить $\Delta U_{C(298)} = -26434,4$ Дж/г.

Таблиця 1

Результати ефузійних досліджень 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонової кислоти

Table 1

Results of effusional studies of 2-methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid

| Зразок | $\Delta m_{ef},$ г | $T,$ К | $\tau,$ с | $P,$ Па |
|---|--------------------|--------|-----------|---------|
| 1 | 0,0010 | 393,9 | 3 642 | 0,3759 |
| | 0,0015 | 395,0 | 5 412 | 0,3866 |
| | 0,0027 | 401,0 | 5 457 | 0,7194 |
| | 0,0022 | 404,5 | 3 618 | 0,8879 |
| | 0,0041 | 411,9 | 3 618 | 1,670 |
| | 0,0076 | 415,9 | 3 612 | 3,095 |
| 2 | 0,0010 | 391,6 | 5 419 | 0,2651 |
| | 0,0009 | 394,6 | 3 616 | 0,3390 |
| | 0,0017 | 397,5 | 5 452 | 0,4514 |
| | 0,0025 | 404,1 | 3 631 | 0,9848 |
| | 0,0029 | 410,0 | 2 718 | 1,569 |
| | 0,0051 | 412,9 | 3 610 | 2,064 |
| | 0,0054 | 413,8 | 3 618 | 2,204 |
| | 0,0062 | 415,9 | 3 624 | 2,533 |
| $\ln P(\text{Па}) = (38,0 \pm 2,2) - (15387 \pm 874) \cdot 1/T; \Delta_{sub}H = 127,9 \pm 7,3$ кДж/моль | | | | |

Досліджувана кислота за нормальних умов перебувала у твердому агрегатному стані. Перед проведенням дослідів її перетирали в халцедоновій ступці, таблетували у прес-формі та розташовували у платиновій чашці. Запалювання зразків в умовах дослідів ініціювали розрядом конденсаторів через ніхромову дротину, що підпалювала бавовняну нитку. Початковий тиск кисню, попередньо очищеного від горючих домішок, вуглекислого газу та води, становив 32 кПа. Температура початку головного періоду у всіх експериментах становила 298,15 К.

Після кожного спалювання проводили кількісний аналіз продуктів згорання на наявність моно- та діоксиду вуглецю, сажі та нітратної кислоти. Кількість утвореного діоксиду вуглецю визначали за методом Россіні [7] з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. Надійність газового аналізу підтверджено багатьма експериментами зі спалювання еталонної бензойної кислоти. Вміст монооксиду вуглецю контролювали в окремих дослідів за допомогою індикаторних трубок з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Кількість сажі, утвореної на стінках платинової чашки, визначали зважуванням з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Вміст HNO_3 визначали титруванням 0,1 н розчином KOH .

Реакцію згорання кислоти описували рівнянням:



Енергію згорання ($U_{C(298)}$) в умовах дослідів обчислювали за формулою:

$$-U_{C(298)} = \frac{W \cdot \Delta T - q_n - q_{\text{HNO}_3} + q_c}{m_{\text{експ}}}, \quad (2)$$

де $m_{експ}$ – маса зразка речовини, яка згоріла під час дослідів; W – енергетичний еквівалент калориметричної системи; ΔT – істинне зростання температури; q_n – поправка на теплоту згорання нитки; q_{HNO_3} – поправка на теплоту утворення розчину нітратної кислоти; q_c – поправка на теплоту утворення сажі; $m_{експ}/m_{розр.}$ – повнота згорання кислоти в умовах дослідів.

Для обчислення енергій використано теплоти згорання в умовах бомби: нитки – 16 704,2 Дж/г; сажі – 32 800 Дж/г; теплоту утворення розчину HNO_3 – 59 000 Дж/моль [8]. Кількість вуглекислого газу, що утворювалась під час спалювання 1 г бавовняної нитки, становила 1,6284 г.

Результати калориметричного визначення енергії згорання кислоти та повноту її згорання наведено в табл. 2.

Стандартну ентальпію згорання $\Delta_c H^0_{298}$ (кДж/моль) кислоти розраховували з урахуванням поправки Уошберна π [7] та поправки на роботу розширення ΔnRT .

Таблиця 2

Результати калориметричного визначення енергії згорання 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонової кислоти

Table 2

Results of calorimetric determination of the combustion energy of 2-methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid

| Зразок | $m_{експ}, г$ | $\Delta T, В$ | q_n | q_{HNO_3} | q_c | $-U_{C(298)}, Дж/г$ | $m_{експ}/m_{розр}$ |
|---|---------------|---------------|-------|-------------|-------|---------------------|---------------------|
| | | | Дж | | | | |
| 1 | 0,18853 | 0,34943 | 81,2 | 4,1 | 31,3 | 28 029 | 0,9985 |
| | 0,24916 | 0,46284 | 86,4 | 8,9 | 28,1 | 28 109 | 0,9968 |
| | 0,16757 | 0,31205 | 86,3 | 2,4 | 14,3 | 28 005 | 0,9995 |
| | 0,18220 | 0,33775 | 70,9 | 3,0 | 18,4 | 28 015 | 0,9998 |
| 2 | 0,17519 | 0,32635 | 74,5 | 1,8 | 11,3 | 28 088 | 0,9956 |
| | 0,21573 | 0,40112 | 76,4 | 1,2 | 13,9 | 28 111 | 0,9965 |
| | 0,11586 | 0,22740 | 91,3 | 5,9 | 29,2 | 28 082 | 0,9999 |
| | 0,20002 | 0,37133 | 74,9 | 3,0 | 16,2 | 28 053 | 0,9975 |
| Середнє значення: $-\Delta U_{C(298)} = 28062 \pm 34$ | | | | | | | |

Для розрахунку стандартної ентальпії утворення $\Delta_f H^0_{298}$ за реакцією горіння використовували енергії утворення (кДж/моль): $CO_{2(г)} = 398,512 \pm 0,046$; $H_2O_{(л)} = 285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4}$; $O_{2(г)} = 0$ [9].

Енергію згорання та ентальпійні властивості кислоти наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Енергетичні характеристики згорання та утворення (кДж/моль) 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонової кислоти в конденсованому та газоподібному станах

Table 3

Energy characteristics of combustion and formation (kJ/mol) of 2-methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid in condensed and gaseous states

| $U_{C(298)}$ | π | ΔnRT | $\Delta_c H^0_{298}$ | $\Delta_f H^0_{298, (кр)}$ | $\Delta_f H^0_{298, (газ)}$ |
|-------------------|--------|--------------|----------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $-5679,0 \pm 6,8$ | $-4,7$ | $-2,5$ | $-5681,2 \pm 6,8$ | $-469,8 \pm 6,8$ | -337 ± 10 |

Ентальпію сублімації кислоти визначали у температурному інтервалі, який обумовлений умовами проведення експерименту. Для перерахунку ентальпії сублімації з середньої температури досліджуваного інтервалу (T_{cep}) до 298 К необхідні величини зміни теплоємності ΔC_p за даного фазового переходу. У зв'язку з відсутністю експериментально визначених значень ΔC_p скористались двома теоретичними методами розрахунку, а саме методом Чікоса та Агрі [10] (рівняння (3)) та напівемпіричним методом розрахунку [11] (рівняння (4)).

$$\Delta_{sub}H_{298} = \Delta_{sub}H_{Tm} + (0,75 + 0,15 \cdot C_{p(c)}) \cdot (T_{cep} - 298); \quad (3)$$

$$\Delta_{sub}H_{298} = \Delta_{sub}H_{Tcep} + (0,259 \pm 0,041) \cdot M \cdot (T_{cep} - 298), \quad (4)$$

де: $C_{p(c)}$ – теплоємність речовини у твердому агрегатному стані за 298 К, розрахована за груповими внесками, для досліджуваної кислоти становить 238,4 (Дж/мольК); M – молекулярна маса речовини (г/моль).

Величина ентальпії сублімації 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонової кислоти за 298 К, розрахована за рівнянням (3), дорівнює $131,8 \pm 7,6$ кДж/моль, а за рівнянням (4) $133,4 \pm 8,0$ кДж/моль. Отримані результати перерахунку добре узгоджуються між собою, тому для розрахунку ентальпії утворення кислоти в газовій фазі потрібно використовувати середнє значення ентальпії сублімації, розраховане за двома методами. Величину ентальпії утворення кислоти в газоподібному стані, розраховану з урахуванням ентальпії сублімації при 298 К, наведено в табл. 3.

Експериментально визначені та розраховані величини ентальпії сублімації, ентальпії згорання та утворення в конденсованому стані, ентальпії утворення в газоподібному стані 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонової кислоти можна використовувати для розрахунку енергетичних характеристик хімічних реакцій за її участю.

1. *Fürstner A., Castanet A. S., Radkowski K., Lehmann C. W.* Total Synthesis of (S)-(+)-Citrofurane by Ring Closing Alkyne Metathesis // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. P. 1521–1528.
2. *Holla B. S., Akberali P. M., Shivananda M. K.* Studies on arylfuran derivatives: part X. Synthesis and antibacterial properties of arylfuryl-delta2-pyrazolines // *Farmaco.* 2000. Vol. 55. No. 4. P. 256–263.
3. *Darren R. Williams, Myung-Ryul Lee, Young-Ah Song et al.* Synthetic Small Molecules that Induce Neurogenesis in Skeletal Muscle // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. No. 30 P. 9258–9259.
4. *Dibrivnyi V., Sobechko I., Puniak M.* et al. Thermodynamic properties of 5(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde isomers // *Chemistry Central Journal.* 2015. 9:67. DOI <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0144-x>
5. *Ribeiro da Silva A. V. M., Monte J. S. M.* The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus // *Thermochimica Acta.* 1990. Vol. 171. P. 169–183.

6. *Ginkel C. H. D. van, Kruijff C. G. de, Waal F. E. B. de* The need for temperature control in effusion experiments (and application to heat of sublimation determination) // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 2001. Vol. 8. No. 6. P. 490–492.
DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3735/8/6/018>
7. *Rossini F. D.* Experimental Thermochemistry. Interscience Publishers. N. Y.; London, 1956. Vol. 2. P. 326.
8. *Dibrivnyi V. M.* Chemical thermodynamics of boron, silicon and nitrogen-containing organic peroxides: dis. ... Dr. chem. sciences Lviv. 2008. 390 p.
9. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // *J. Chem. Thermodynamics.* 1978. No. 10. P. 903.
10. *James S. Chickos and William E. Acree Jr.* Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002 // *J. Phys. and Chem. Ref. Data* 2003. Vol. 32. P. 519–878.
11. *Sobechko I.B., Van-Chin-Syan Yu.Ya., Kochubei V.V.* et al. Thermodynamic properties of furan-2-carboxylic and 3-(2-furyl)-2-propenoic acid // *Russian journal of physical chemistry. A.* 2014. Vol.88 No. 12. P. 2046–2053.
DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036024414120322>

THERMODYNAMIC PROPERTIES 2-METHYL-5-PHENYLFURAN-3-CARBOXYLIC ACIDS

I. Sobechko¹, V. Dibrivnyi¹, Yu. Horak², R Prokop¹, M. Novyk¹,
G. Melnyk¹, L. Goshko¹

¹ Lviv Polytechnic National University,
Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine
phys.chem.lp@gmail.com;

² Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

2-Methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid belongs to the so-called framework compounds, the structural fragments of which are part of substances that exhibit biological activity.

Structure of the substance was confirmed by NMR spectroscopy data. The purity of the substance is indirectly confirmed by the constancy of saturated vapor pressure, the values of sublimation and combustion enthalpies of samples taken at different degrees of purification.

The combustion energy of 2-methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid was determined in a precise calorimeter with an isothermal shell and a static calorimetric bomb. The energy equivalent of a calorimetric system was determined by burning benzoic acid of grade K-1 with a content of the main component $99.995 \pm 0.01\%$ mol. Quantitative analysis of combustion products for the presence of carbon mono- and dioxide, soot and nitric acid was carried out after each experiment. The values of the combustion energy $U_{C(298)}$, the enthalpy of combustion $\Delta_c H_{298}^0$, and formation $\Delta_f H_{298}^0$ in the condensed state, respectively, are (kJ/mol): -5679.0 ± 6.8 ; -5681.2 ± 6.8 ; -469.8 ± 6.8 .

From the temperature dependence of the vapor pressure, determined by Knudsen's effusion method, the enthalpy of sublimation $\Delta_{sub} H_{403.8} = 127.9 \pm 7.3$ kJ/mol was calculated.

The adjustment of the sublimation enthalpy to 298K was carried out using two common methods. From the method of the group contributions, developed by Chickos and Acree, the value of sublimation enthalpy at 298K is 133.4 ± 8.0 kJ/mol. From the method of constant changes of heat capacity, the calculated value of sublimation enthalpy at 298K is 131.8 ± 7.6 kJ/mol. The calculated values for the two methods are close within the calculation error. The average value of the two methods was used to calculate the formation enthalpy of 2-methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid in the gaseous state ($\Delta_f H_{298}^0 = -337 \pm 10$ kJ/mol). The thermochemical constants, calculated using the experimental results, will help to optimize the synthesis processes involving 2-methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid and to replenish the database of thermodynamic quantities of individual substances.

Keywords: formation enthalpy in solid and gaseous state, sublimation enthalpy, 2-methyl-5-phenylfuran-3-carboxylic acid.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018