

Я. А. Четвержук¹, І. Б. Собечко¹, Ю. І. Горак², В. В. Сергєєв¹¹Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної та колоїдної хімії,²Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра органічної хімії

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ 2-ФУРИЛ-2-ЦІАНО-2-ПРОПЕНАМІДА

© Четвержук Я. А., Собечко І. Б., Горак Ю. І., Сергєєв В. В., 2017

Методом бомбової калориметрії експериментально визначено стандартну ентальпію згорання для 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда. На основі отриманих даних розраховано ентальпію утворення речовини у конденсованому стані. Ефузійним методом Кнудсена визначено температурну залежність тиску насиченої пари 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда, за якою розрахована ентальпія сублімації. Проведено перерахунок ентальпії сублімації на 298 К. Розраховано ентальпію утворення речовини у газоподібному стані за даними експериментальних досліджень та за адитивною схемою Бенсона.

Ключові слова: 2-фурил-2-ціано-2-пропенамід, енергія згорання, ентальпія згорання, ентальпія утворення, ентальпія сублімації.

Y. A. Chetverzhuk¹, I. B. Sobechko¹, Y. I. Horak², V. V. Sergeev¹

TERMODYNAMIC PROPERTIES OF 2-FURYL-2-CYANO-2-PROPENAMIDE

© Chetverzhuk Y. A., Sobechko I. B., Horak Y. I., Sergeev V. V., 2017

Using bomb calorimetry method standard combustion enthalpy for a 2-furyl-2-cyano-2-propenamide was experimentally determined. From this data formation enthalpy of the substance in the condensed state was calculated. The temperature dependence of vapor pressure of 2-furyl-2-cyano-2-propenamide was investigated using integral effusional Knudsen method, from which the sublimation enthalpy was calculated. Adjustment of sublimation enthalpy to 298K was conducted. The formation enthalpy of a substance in a gaseous state was calculated both from experimental data and using the Benson's additive scheme.

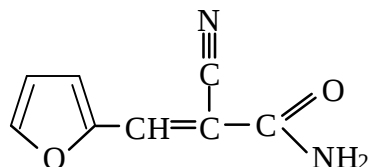
Key words: 2-furyl-2-cyano-2-propenamide, combustion, formation, sublimation, enthalpy.

Постановка проблеми та аналіз публікацій. Гетероциклічні сполуки є одними із найперспективніших у сучасній органічній та фармацевтичній хімії [1]. Здебільшого це є заміщені п'яти- та шестичленні гетероцикли з одним або кількома атомами оксигену, нітрогену чи сульфуру. Серед гетероциклічних сполук відомо багато фізіологічно активних речовин, які застосовуються у медицині, ветеринарії, сільському господарстві [2]. Речовини, які містять фурановий фрагмент, є важливими компонентами синтезу низки біологічно активних сполук з широким спектром фармацевтичних властивостей [3].

Обраний для досліджень 2-фурил-2-ціано-2-пропенамід належить до біологічно активних похідних фурану з реакційноздатними центрами донорного та акцепторного типу, який використовується як вихідна речовина під час синтезу лікарських засобів. Тому дослідження його термодинамічних властивостей дасть змогу оцінити енергетичні властивості молекули та уможливить оптимізувати процеси синтезу медичних препаратів за його участі.

Мета роботи – визначити термодинамічні властивості 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміду.

Методики експерименту. У роботі досліджено термодинамічні властивості 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміду, синтез якого здійснювали за методикою, описаною у [4].



Будову речовини підтверджували ЯМР-спектроскопією. Спектри ЯМР записували на приладі Varian 600 (600 мГц), розчинник ДМСО – d₆. Хімічні зміщення (δ м.ч.) наведені щодо сигналу ДМСО (2,5м.ч): ¹H NMR (600 MHz, DMSO) δ 6.83 (dd, J = 3.3, 1.5 Hz, 1H, Fur). 7.37 (d, J = 3.5 Hz, 1H, Fur), 7.79 (d, J = 40.9 Hz, 2H, NH₂), 7.99 (s, 1H, CH), 8.13 (d, J = 11.1 Hz, 1H, Fur).

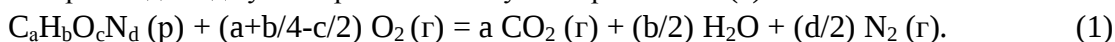
Чистоту речовин визначали з використанням системи високоефективного рідинного хроматографа Agilent 1100 HPLC, обладнаного діодною матрицею з мас-селективним детектором на колоні Zorbax SB-C18, 4.6 mm $\times$ 15 mm, елюент А ацетонітрил-вода з 0,1 % TFA (95:5) та результатами газового аналізу, проведеного під час калориметричних досліджень.

Експеримент калориметричного спалювання. Енергію згоряння 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 до $\pm 0,06$ % спалюванням еталонної бензойної кислоти марки К-1 з вмістом основного компонента $99,995\pm 0,01$ мол %. Теплота згоряння бензойної кислоти з урахуванням фактора Джессупа $\Delta U_v = -26434,4$ Дж/г.

За нормальних умов досліджувана сполука перебуває у твердому стані. Перед початком дослідження речовину таблетували у пресформі з нержавіючої сталі за допомогою ручного преса. 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 в усіх експериментах становила 298,15 К.

Масу речовини, що згоріла, визначали за кількість CO₂ у газоподібних продуктах згоряння [5] 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 підтверджена 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 HNO₃, що утворюється у досліді, визначали титруванням 0,1 н розчином NaOH.

Реакція згоряння досліджуваної речовин описується рівнянням (1):



Енергію згоряння ($U_{C(298,15)}$) в умовах дослідження 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 дослідження; W – енергетичний еквівалент калориметричної системи; ΔT – істинне зростання температури; q_n – поправка на теплоту згоряння нитки (16704,2 Дж/г); q_{HNO_3} – поправка на теплоту утворення розчину азотної кислоти (59 Дж/г); q_c – поправка на теплоту згоряння сажі (32800 Дж/г) [6].

Повноту згоряння розраховували, як співвідношення маси діоксиду вуглецю, визначеного за результатами газового аналізу ($m_{\text{експ}}$), до маси діоксиду вуглецю, який теоретично утворюється за рівнянням 1 для наважки досліджуваного зразка ($m_{\text{розр}}$). Тут і далі статистичне опрацювання експериментальних даних виконували з урахуванням критерію Стюдента для 5 % рівня значущості. Результати калориметричних досліджень 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміду наведені у табл. 1.

**Результати калориметричного визначення енергії згоряння
2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда**

<i>m</i> , г	ΔT , В	q_n , Дж	q_{HNO_3} , Дж	q_c , Дж	$-U_{C(298,15)}$, Дж/г	$m_{ексл}/m_{розр}$
0,28446	0,45983	76,5	12,1	21,5	23867	99,99
0,13935	0,22787	85,4	6,5	20,7	23872	99,97
0,30968	0,49924	103,6	12,4	41,8	23799	99,99
0,16448	0,26801	89,7	7,7	32,3	23901	99,98
0,11601	0,18999	73,1	5,9	20,5	23916	99,96
0,15834	0,25780	88,9	5,9	24,3	23833	99,98
0,15617	0,25553	90,9	8,3	20,3	23893	99,99
Середнє значення: $-U_{C(298,15)} = 23869 \pm 27$						

Інтегральний ефузійний метод Кнудсена. Температурну залежність тиску насиченої пари досліджуваних сполук визначали інтегральним методом Кнудсена з використанням трьох мембран з однаковою товщиною (0,090 мм) та різними діаметрами отворів: 0,450 мм, далі мембрана (D); 0,475 мм (E); 0,375 мм (G). Конструктивні особливості ефузійної установки, методика проведення експерименту та перевірка надійності її роботи за бензойною кислотою описані у [7, 8]. Леткі домішки, які могли б спотворювати результати, видаляли на стадії формування поверхні досліджуваного зразка. Цю стадію вважали завершеною, коли темп ефузії зразка відтворювався у межах 1 % за фіксованої температури. Масу речовини, що ефундувала (Δm_{ef}), визначали за різницею маси камери до/та після дослідів з використанням ваг ВЛР-200 ($\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г); температура зразка (T) і тривалість ефузії (τ), точність вимірювання яких становила відповідно ± 0.1 К та ± 10 с, наведені у табл. 2. У цій таблиці наведено і величину тиску насиченої пари, розраховану з використанням рівняння (3):

$$P = F \cdot \frac{\Delta m_{ef}}{S \tau \alpha k} \sqrt{\frac{2pRT}{M}}, \quad (3)$$

де S – площа отвору у мембрані, м; α – коефіцієнт конденсації, згідно з рекомендаціями [6] прийнятий таким, що дорівнює 1; k – коефіцієнт Клаузінга, який враховує опір, що чинить мембрана молекулярному потоку повітря. Для отвору мембрани із співвідношення довжини (l) до радіуса (r) від 0 до 1.5 розраховується за рівнянням Кеннарда $k=1/[1+0.5(l/r)]$; R – універсальна газова стала; M – молекулярна маса досліджуваної речовини, кг/моль; F – коефіцієнт, який враховує відсутність встановлення рівноважного стану через присутність отвору у мембрані.

Для визначення величин F , згідно з рекомендаціями [9], будували спільну залежність тиску насиченої пари бензойної кислоти, від площі отворів за температури 333 К для трьох застосовуваних мембран. Екстраполяція отриманої прямої на нульову площу дає змогу розрахувати величини F для обраного ряду мембран. Так, для мембрани D величина F дорівнює 1,56; (E) $F=1,92$; (G) $F=1,2$.

Таблиця 2

**Результати експериментального визначення тиску насиченої пари
2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда**

T, К	τ , с	Δm_{ef} , г	P, Па	T, К	τ , с	Δm_{ef} , г	P, Па
Мембрана D				395,8	3635	0,0048	6,015
374,6	3651	0,0010	1,120	390,8	3638	0,0035	4,401
381,1	7255	0,0034	1,905	394,8	3659	0,0048	6,031
383,0	7239	0,0038	2,142	398,8	1834	0,0035	8,692
395,8	3635	0,0052	5,956	Мембрана G			
390,8	3638	0,0038	4,364	374,6	3651	0,0008	1,065
394,8	3659	0,0052	5,967	379,6	7232	0,0027	1,776
398,8	1834	0,0038	8,744	383,0	7239	0,0035	2,259
Мембрана E				395,8	3635	0,0048	6,291
381,1	7255	0,0031	1,899	390,8	3638	0,0034	4,483
383	7239	0,0033	2,064	398,8	1834	0,0037	9,637

Обговорення результатів. Стандартну ентальпію згоряння $\Delta_c H^0_{298}$ (кДж/моль) речовини розраховували за середніми значеннями зміни внутрішньої енергії в умовах досліду $\Delta_c U$ (табл. 1) з урахуванням поправки Уошберна π [10, 11] та поправки на роботу розширення ΔnRT .

Стандартну ентальпію утворення $\Delta_f H^0_{298}$ речовини розраховували з використанням стандартної ентальпії згоряння та стандартних ентальпій утворення продуктів згоряння, кДж/моль: $\Delta_f H^0_{298}(\text{CO}_2(\text{газ})) = 398,512 \pm 0,046$; $\Delta_f H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}(\text{рід.})) = 285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_f H^0_{298}(\text{N}_2(\text{газ})) = 0$ [12].

Результати калориметричного визначення стандартних ентальпій згоряння та утворення досліджуваних речовин у кристалічному стані за 298 К наведені у табл. 3.

Таблиця 3

**Енергія, стандартна ентальпія згоряння та утворення
2-фурил-2-ціано-2-пропенаміду у твердому стані, кДж/моль**

$-\Delta U_b$	$-\pi$	ΔnRT	$-\Delta_c H^0_{298}$	$-\Delta_f H^0_{298}$
$3870,3 \pm 4,3$	3,0	1,2	$3872,1 \pm 4,3$	$133,6 \pm 4,3$

Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда з використанням трьох мембран (табл. 2), опрацьовували методом найменших квадратів та апроксимували у вигляді лінійного рівняння $\ln P = (34,0 \pm 1,4) - (12717 \pm 562) \cdot 1/T$, коефіцієнт кореляції $R=0,993$. Розраховане значення ентальпії сублімації ($\Delta_{sub}H$) досліджуваної речовини становить $105,7 \pm 4,6$ кДж/моль за середньої температури $T_m = 386,7$ К.

Розраховані за результатами експериментальних досліджень 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда ентальпія утворення у конденсованому стані належить до температури 298 К, а ентальпія сублімації належить до середньої температури інтервалу ефузійних досліджень. Тому з метою узагальнення отриманих результатів та розрахунку ентальпії утворення у газовій фазі виникла необхідність у перерахунку величини ентальпії сублімації до 298 К.

З цією метою використали рівняння Кірхгофа, у якому невідомою величиною є зміна теплоємності під час відповідного фазового переходу, визначена експериментально за 298 К. У разі, коли цю величину з різних причин, експериментально визначити неможливо, використовують наближені методи розрахунку. До таких методів належать метод групових внесків Чікоса та Агрі [13] та спосіб сталих змін теплоємності за відповідного фазового переходу [14]. Отримані величини за різними методиками розрахунку подібні, як і в методиці [13]: ентальпія сублімації за 298 К ($\Delta_{sub}H_{298}$) дорівнює $108,4 \pm 5,9$ кДж/моль, а за [14] $\Delta_{sub}H_{298} = 109,5 \pm 5,6$ кДж/моль, тому у цьому випадку доцільно для розрахунку величини ентальпії утворення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в газоподібному стані застосовувати їх середнє значення ($\Delta_{sub}H_{298}$) = $108,9 \pm 7,6$ кДж/моль.

Величина ($\Delta_f H^0_{298}$) 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда у газоподібному стані дорівнює $-24,7 \pm 8,7$ кДж/моль.

Досліджений у роботі 2-фурил-2-ціано-2-пропенамід містить функціональні групи, які здатні до внутрішньо- та зовнішньомолекулярних взаємодій. Тому з метою приблизної оцінки їхньої величини скористалися адитивним методом Бенсона, у якому величину $\Delta_f H^0_{298}$ у газоподібному стані можна розрахувати за інкрементами, визначеними зі сполук, які не здатні до дисперсійних взаємодій та утворення водневого зв'язку. У табл. 4 наведено застосовувані інкременти, взяті з [15].

Таблиця 4

Інкременти для розрахунку за адитивною схемою Бенсона

Фрагмент	ΔH_f , кДж/моль	Фрагмент	ΔH_f , кДж/моль
O – (C _d) ₂	-137,2	C _d – (CN)(CO)	165,3
C _d – (O)(H)	36,0	CO – (C _d)(N)	- 146,0
C _d – (C _d)(H)	28,4	N – (CO)(H) ₂	-62,3
C _d – (C _d)(O)	37,2	поправка на фурановий цикл	-25,9

Розрахована величина $\Delta_f H_{298}^0$ у газоподібному стані становить 47,7 кДж/моль. Різниця у 23 кДж/моль припадатиме на енергію міжмолекулярних взаємодій.

Висновок. Розраховані за результатами експериментальних досліджень термохімічні константи дають змогу оптимізувати процеси синтезу за участі 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда та поповнять базу даних термодинамічних величин індивідуальних речовин.

1. Зіменковський Б. С., Музиченко В. А. Біоорганічна хімія. – Львів : Кварт, 2009. – 400 с.
2. The Merck index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. Merck & Co., Inc, 2001.
3. Ковтуненко В. О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. – К., 1997. – 464 с.
4. Krutošikova A., Kovač J., Frimm R., Kovač S., Stricray T. Furanove derivatives. XXVII. Synthesis and absorbtion spectra of methyl-2-cyano-3-[5-(X-phenyl)-2-furyl]acrylates // Chem. Zvesti. – 1971. – Vol. 25, № 2. – P. 142–146.
5. Rossini F.D. J. Res. Nat. Bur. Standards. – 1931. – Vol. 6. – P. 37.
6. Дібрівний В. М. Хімічна термодинаміка Бор-, Силіцій та Нітрогенвмісних органічних пероксидів: дис. ... д-ра. хім. наук. – Львів, 2008. – 390 с.
7. Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я. Давление насыщенного пара мочевины в интервале температур 329 – 403 К // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 6, № 1. – С. 104–110.
8. 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.
9. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. – М.: Наука. 1981. – 216 с.
10. Rossini F. D. Experimental Thermochemistry. Interscience Publishers. – N. Y., London, 1956. – Vol. 2. – P. 326.
11. Sunner S., Mansson M. Experimental Chemical Thermodynamics, Combustion calorimetry. Interscience Publishers // Pergamon Press. – 1979. – Vol. 1. – P. 459.
12. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // J. Chem. Thermodynamics. – 1978. – No. 10. – P. 903.
13. James S. Chickos and William E. Acree Jr., Enthalpies of Vaporization of Organic and Organometallic Compounds, 1880–2002 J. Phys. and Chem. Ref. Data 32 (2003). – S. 519 – 878.
14. I. B. Sobechko, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, V. V. Kochubei, R. T. Prokop, N. I. Velychkivska, Yu. I. Gorak, V. N. Dibrivnyi, M. D. Obushak Thermodynamic properties of furan-2-carboxylic and 3-(2-furul)-2-propenoic acid // Russian journal of physical chemistry. A. – 2014. – Vol. 88, № 12. – P. 2046–2053.
15. Benson, S. W. J. Chem. Educ. – 1965. – 42. – S. 502–518.