

**І. Б. Собечко¹, Я. А. Четвержук¹, Ю. І. Горак²,
В. М. Дібрівний¹, С. І. Герасимчук¹, В. В. Сергєєв¹**

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії,
e-mail: phys. chem. lp@gmail. com

²Львівський національний університет ім. І. Франка,
кафедра органічної хімії

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ 2-ЦІАНО-3-[5-(2-ОКСІ-МЕТИЛ-4-НІТРОФЕНІЛ)-2-ФУРИЛ]-2- ПРОПЕНАМІДУ

© Собечко І. Б., Четвержук Я. А., Горак Ю. І., Дібрівний В. М., Герасимчук С. І., Сергєєв В. В., 2018

Методом бомбової калориметрії спалювання експериментально визначено стандартну ентальпію згорання для 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду. На основі отриманих даних розраховано ентальпію утворення речовини в конденсованому стані. Ефузійним методом Кнудсена визначено температурну залежність тиску насиченої пари 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду, за якою розраховано ентальпію сублімації. Виконано перерахунок ентальпії сублімації на 298 К. Розраховано ентальпію утворення речовини в газоподібному стані за даними експериментальних досліджень.

Ключові слова: 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід, енергія згорання, ентальпія згорання, ентальпія утворення, ентальпія сублімації.

**I. B. Sobechko, Y. A. Chetverzhuk, Y. I. Horak,
V. M. Dibrivnyi, S. I. Gerasimchuk, V. V. Sergeev**

TERMODYNAMIC PROPERTIES OF 2-CYANO-3-[5-(2-OXY-METHYL-4-NITROPHENYL)-2-FURYL]-2-PROPENAMIDE

© Sobechko I. B., Chetverzhuk Y. A., Horak Y. I., Dibrivnyi V. M., Gerasimchuk S. I., Sergeev V. V., 2018

Using bomb calorimetry method standard combustion enthalpy for 2-cyano-3-[5-(2-oxy-methyl-4-nitrophenyl)-2-furyl]-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 for 2-cyano-3-[5-(2-oxy-methyl-4-nitrophenyl)-2-furyl]-2-propenamide was investigated using integral effusional Knudsen method, from which the sublimation enthalpy was calculated. Adjustment of sublimation enthalpy to 298 K 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-cyano-3-[5-(2-oxy-methyl-4-nitrophenyl)-2-furyl]-2-propenamide, combustion, formation, sublimation, enthalpy.

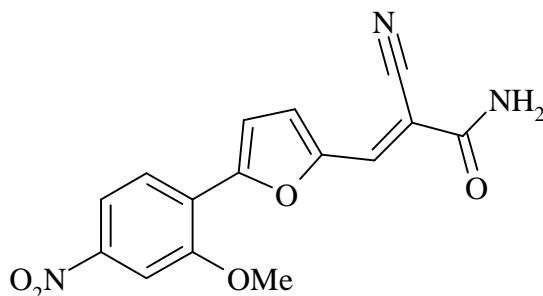
Постановка проблеми та аналіз публікацій. Гетероциклічні сполуки є одними із найперспективніших в сучасній органічній та фармацевтичній хімії [1]. Здебільшого це заміщені п'яти- та шестичленні гетероцикли з одним або кількома атомами кисню, нітрогену чи сульфуру.

Серед гетероциклічних сполук відомо багато біологічно активних речовин, які застосовують 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].

Для досліджень вибрано 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід, який належить до біологічно активних похідних арилфурану з реакційноздатними центрами донорного та акцепторного типів. Цю сполуку використовують як вихідну речовину для синтезу лікарських засобів, тому дослідження її термодинамічних властивостей дасть можливість оцінити енергетичні властивості молекули та оптимізувати процеси синтезу фармацевтичних препаратів за його участі.

Мета роботи: експериментальними методами визначити термодинамічні властивості 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду.

Методики експерименту. У роботі досліджено термодинамічні властивості 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду, синтез якого здійснено за описаною методикою у [4].



Будову речовини підтверджено ЯМР-спектроскопією.

Чистоту речовин визначено з використанням рідинного хроматографа високого тиску Agilent 1100 HPLC, обладнаного діодною матрицею із мас-селективним детектором на колоні Zorbax SB-C18, 4.6×15 mm, елюент А ацетонітрil-вода з 0,1 % TFA (95:5).

Інтегральний ефузійний метод Кнудсена. Температурну залежність тиску насиченої пари та досліджуваних сполук визначали інтегральним методом Кнудсена з використанням трьох мембран з однаковою товщиною (0,090 мм) та різними діаметрами отворів: 2,050 мм – мембрана А; 2,100 мм – В; 2,055 мм – С. Конструктивні особливості ефузійної установки, методику проведення експерименту та перевірку надійності її роботи за бензойною кислотою описано у [5, 6]. Леткі домішки, які би могли 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 дослід з використанням ваг ВЛР-200 ($\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г). Температуру зразка (T) і тривалість ефузії (τ), точність вимірювання яких становила відповідно ± 0.1 К та ± 10 с, наведено у табл. 2. У цій таблиці вказано і величину тиску насиченої пари, розраховану з використанням рівняння (3)

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

де S – площа отвору в мембрані, м; α – коефіцієнт конденсації, згідно з рекомендаціями [7] прийнято 1; k – коефіцієнт Клаузінга, який враховує опір, що чинить мембрана молекулярному потоку повітря. Для отвору мембрани співвідношення довжини (l) до радіуса (r) від 0 до 1.5 розраховують 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, що рівноважний стан не досягається через наявність отвору в мембрані.

Щоб встановити значення F , згідно з рекомендаціями [8] ми побудували спільну залежність тиску насиченої пари бензойної кислоти, від площі отворів за температури 333 К для трьох застосовуваних мембран. Екстраполяція отриманої прямої на нульову площу дала змогу розрахувати значення F для вибраного ряду мембран. Для мембрани D F дорівнює 5,12; (E) $F=5,21$; (G) $F=5,14$.

Таблиця 1

**Результати експериментального визначення тиску насиченої пари
2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду**

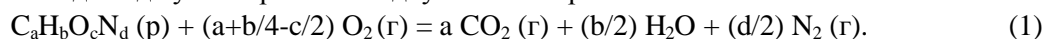
Т, К	τ , с	Δm_{ef} , г	Р, Па	Т, К	τ , с	Δm_{ef} , г	Р, Па
Мембрана D				448,1	10824	0,0043	0,170
439,2	10794	0,0020	0,081	449,9	10824	0,0049	0,195
439,2	10826	0,0020	0,081	453,2	10823	0,0060	0,240
443,6	10826	0,0031	0,124	455,3	10826	0,0070	0,279
446,1	10819	0,0034	0,139	Мембрана G			
448,1	10824	0,004	0,164	439,2	10794	0,0021	0,083
449,9	10824	0,0045	0,184	439,2	10826	0,0021	0,084
453,2	10823	0,0061	0,251	443,6	10826	0,0028	0,115
455,3	10826	0,0067	0,277	446,1	10819	0,0036	0,148
Мембрана E				448,1	10824	0,0041	0,168
439,2	10794	0,0021	0,082	449,9	10824	0,0047	0,193
439,2	10826	0,0022	0,085	453,2	10823	0,0060	0,248
443,6	10826	0,0030	0,118	455,3	10826	0,0069	0,285
446,1	10819	0,0035	0,137				

Калориметрія спалювання. 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 із вмістом основного компонента $99,995 \pm 0,01$ мол. %. Теплота згорання бензойної кислоти з урахуванням фактора Джессупа $\Delta U_B = -26434,4$ Дж/г.

За нормальних умов досліджувана сполука перебуває у твердому стані. Перед початком дослідження речовину таблетували у прес-формі 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 дрітину, 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 кількістю CO_2 в газоподібних продуктах згорання [5] з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Вміст монооксиду вуглецю контролювали в окремих дослідженнях за допомогою індикаторних трубок з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Надійність газового аналізу підтверджено серією експериментів зі спалюванням стандартної бензойної кислоти. Кількість сажі, яка утворювалася на стінках платинової чашки, визначали зважуванням платинової чашки з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Вміст HNO_3 , що утворюється в досліді, встановлено титруванням 0,1 н розчином NaOH .

Реакція згорання досліджуваної речовин відбувається за рівнянням:



Енергію згорання ($U_{C(298,15)}$) в умовах дослідження розраховували за формулою:

$$-U_{C(298,15)} = \frac{W \cdot \Delta T - q_n - q_{\text{HNO}_3} + q_c}{m}, \quad (2)$$

де m – маса речовини, що згоріла під час дослідження; W – енергетичний еквівалент калориметричної системи; ΔT – істинне зростання температури; q_n і q_c – поправки на теплоту згорання нитки та сажі

16704,2 Дж/г; 32800 Дж/г, відповідно; q_{HNO_3} – поправка на теплоту утворення розчину азотної кислоти (59 Дж/г) [7].

Повноту згорання розраховували як співвідношення маси діоксиду вуглецю, визначеного за результатами газового аналізу ($m_{експ}$), до маси діоксиду вуглецю, розрахованої за рівнянням (1) для наважки досліджуваного зразка ($m_{розн}$). Це і подальше статистичне опрацювання експериментальних даних виконували з урахуванням критерію Стюдента для 5 % рівня значущості. Результати калориметричних досліджень 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміду наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Результати калориметричного визначення енергії згорання
2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду**

m , г	ΔT , В	q_n , Дж	q_{HNO_3} , Дж	q_c , Дж	$-U_{C(298,15)}$, Дж/г	$m_{експ}/m_{розн}$
0,15429	0,24187	76,3	4,1	24,9	23015	0,9999
0,23753	0,36973	75,8	8,3	31,5	22989	0,9997
0,18609	0,29109	81,5	7,1	24,4	22980	0,9999
0,18419	0,28728	70,8	6,5	26,1	22979	0,9998
0,25471	0,39657	80,3	9,4	32,8	22993	0,9996
0,24076	0,37418	61,6	8,9	30,3	23007	0,9998
0,16550	0,25775	62,5	10,0	35,1	22996	0,9999
Середнє значення: $-U_{C(298,15)} = 22994 \pm 11$						

Обговорення результатів. Стандартну ентальпію згорання $\Delta_c H^0_{298}$ (кДж/моль) речовини розраховано за середніми значеннями зміни внутрішньої енергії в умовах досліду $\Delta_c U$ (табл. 1) з урахуванням поправки Уошберна π [9, 10] та поправки на роботу розширення ΔnRT .

Стандартну ентальпію утворення $\Delta_f H^0_{298}$ речовини розраховано за рівнянням (3) з використанням стандартної ентальпії згорання та стандартних ентальпій утворення продуктів згорання, кДж/моль: $\Delta_f H^0_{298(CO_2(г))} = 398,512 \pm 0,046$; $\Delta_f H^0_{298(H_2O(рід.))} = 285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4}$; $\Delta_f H^0_{298(N_2(г))} = 0$ [11].

$$\Delta_f H^0_{298} = a \Delta_f H^0_{298(CO_2(г))} + b/2 \Delta_f H^0_{298(H_2O(рід.))} - \Delta_c H^0_{298(CaHbOcNd(тв))}. \quad (3)$$

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

Таблиця 3

Енергія, стандартна ентальпія згорання та утворення 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду в твердому стані, кДж/моль

$-\Delta U_b$,	$-\pi$	ΔnRT	$-\Delta_c H^0_{298}$	$-\Delta_f H^0_{298}$
$7203,4 \pm 3,4$	5,9	1,2	$7206,2 \pm 3,4$	$268,6 \pm 3,4$

Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду з використанням трьох мембран (табл. 1) опрацьовано методом найменших квадратів та апроксимовано у вигляді лінійного рівняння $\ln P = (32,3 \pm 1,0) - (15294 \pm 425) \times 1/T$, коефіцієнт кореляції $R=0,997$. Розраховане значення ентальпії сублімації ($\Delta_{sub} H$) досліджуваної речовини становить $127,2 \pm 3,5$ кДж/моль за середньої температури $T_m = 447,3$ К.

Ентальпія утворення в конденсованому стані стосується температури 298 К, а ентальпія сублімації – середньої температури інтервалу ефузійних досліджень. Тому, щоб узагальнити отримані результати та розрахувати ентальпію утворення в газовій фазі, виникла необхідність у перерахунку значення ентальпії сублімації до 298 К.

З цією метою використали рівняння Кірхгофа, у якому невідомою величиною є зміна теплоємності у разі відповідного фазового переходу, визначена експериментально за 298 К. Якщо

величину, з різних причин, експериментально визначити неможливо, використовують наближені методи розрахунку, метод групових внесків Чікоса та Агрі [12] та спосіб сталих змін теплоємності за відповідного фазового переходу [13]. Отримані величини за різними методиками розрахунку подібні: за методикою [12] ентальпія сублімації за 298 К ($\Delta_{sub}H_{298}$) дорівнює $136,4 \pm 5,9$ кДж/моль, а за [13] $\Delta_{sub}H_{298} = 139,3 \pm 5,4$ кДж/моль, тому в цьому випадку доцільно для розрахунку значення ентальпії утворення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміду в газоподібному стані застосовувати їх середнє значення ($\Delta_{sub}H_{298}$) = $137,9 \pm 8,0$ кДж/моль.

Значення ($\Delta_f H_{298}^0$) 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду в газоподібному стані дорівнює $-130,7 \pm 8,7$ кДж/моль.

Висновок. Визначені ентальпійні властивості дадуть змогу оптимізувати процеси синтезу за участі 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду 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 absorption spectra of methyl-2-cyano-3-[5-(X-phenyl)-2-furyl] acrylates // *Chem. Zvesti* – 1971. – Vol. 25. – No. 2. – P. 142–146.
5. 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. – No. 1. – С. 104–110.
6. 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.
7. Дібрівний В. М. Хімічна термодинаміка Бор-, Силіцій та Нітрогеновмісних органічних пероксидів: дис. ... д-ра хім. наук. – Львів, 2008. – 390 с.
8. Лебедев Ю. А., Мирошніченко Е. А. Термохимия паробразования органических веществ. – М.: Наука, 1981. – 216 с.
9. Rossini F. D. *Experimental Thermochemistry*. Interscience Publishers. N. Y., London, 1956. – Vol. 2. – P. 326.
10. Sunner S., Mansson M. *Experimental Chemical Thermodynamics, Combustion calorimetry*. Interscience Publishers. Pergamon Press, 1979. – Vol. 1. – P. 459.
11. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1978. – № 10. – P. 903.
12. 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) 519–878.
13. Sobechko I. B., Van-Chin-Syan Yu. Ya., Kochubei V. V., Prokop R. T., Velychkivska N. I., Gorak Yu. I., Dibrivnyi V. N., Obushak M. D. 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.