

Р. В. Кос, І. Б. Собечко, Ю. І. Горак*,
 В. В. Сергєєв, Ю. А. Раєвський, Г. В. Мельник
 Національний університет "Львівська політехніка",
 кафедра фізичної та колоїдної хімії,
 *Львівський національний університет імені Івана Франка,
 кафедра органічної хімії

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕТИЛ-2-ЦІАНО-3-(2-ФУРИЛ)-2-ПРОПЕНОАТА

© Кос Р. В., Собечко І. Б., Горак Ю. І., Сергєєв В. В., Раєвський Ю. А., Мельник Г. В., 2015

Вперше для етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата за температурними залежностями тисків насиченої пари визначених ефузійним методом Кнудсена пораховано ентальпії фазових переходів (кДж/моль) $\Delta_{sub}H_{331,0} = 101,3 \pm 5,3$; $\Delta_{vap}H_{390,6} = 77,5 \pm 3,8$. Енергію згорання визначали в прецизійному калориметрі з ізотермічною оболонкою та статичною калориметричною бомбою. Величини енергії згорання $U_C(298)$, ентальпії згорання $D_cH^0_{298}$ та утворення $D_fH^0_{298}$ в конденсованому стані відповідно становлять (кДж/моль): $-4885,2 \pm 6,5$; $-4889,4 \pm 6,5$; $-331,9 \pm 6,5$. Значення ентальпії утворення в газоподібному стані $D_fH^0_{298} = -230,0 \pm 8,5$ кДж/моль розраховували з врахуванням величини ентальпії сублімації перерахованої до 298К ($\Delta_{sub}H^0_{298} = 101,9 \pm 5,5$ кДж/моль).

Ключові слова: енергія згорання, ентальпія згорання, утворення в конденсованому та газоподібному стані, сублімації, випаровування; етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат.

For ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate using the temperature dependences of vapor pressure determined by Knudsen effusion method enthalpies of phase transformations (kJ/mol) $\Delta_{sub}H_{331,0}=101,3 \pm 5,3$; $\Delta_{vap}H_{390,6}=77,5 \pm 3,8$ were calculated. Energy of combustion was determined in precise calorimeter with an isothermal static shell and bomb. The values of the energy of combustion $U_C(298)$, enthalpy of combustion and formation $D_cH^0_{298}$, $D_fH^0_{298}$ in the condensed state are respectively (kJ/mol): $-4885,2 \pm 6,5$; $-4889,4 \pm 6,5$; $-331,9 \pm 6,5$. The value of the enthalpy formation in the gaseous state $D_fH^0_{298} = -230,0 \pm 8,5$ kJ/mol was calculated taking into account the value of the sublimation enthalpy transferred to 298 K ($\Delta_{sub}H^0_{298}=101,9 \pm 5,5$ kJ/mol).

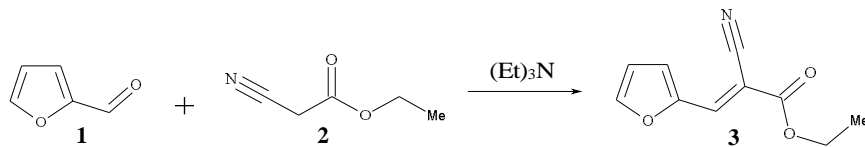
Key words: energy of combustion, enthalpy of combustion and formation in the condensed and gaseous states, sublimation, evaporation; ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate.

Постановка проблеми та аналіз публікацій. Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат (ЕЦФП) – гетероциклічна сполука, яка проявляє біологічну активність, а отже, використовується в фармації як вихідна речовина у синтезі біологічно активних сполук, які проявляють протипухлинну, антисептичну та туберкулостатичну дію [1]. Визначення термодинамічних властивостей ЕЦФП дасть змогу оптимізувати процеси її синтезу, очищення, перероблення, а також оцінити енергетичні властивості цієї молекули.

Мета роботи. За допомогою експериментальних методів визначити термодинамічні параметри (ЕЦФП) у конденсованому та газоподібному стані

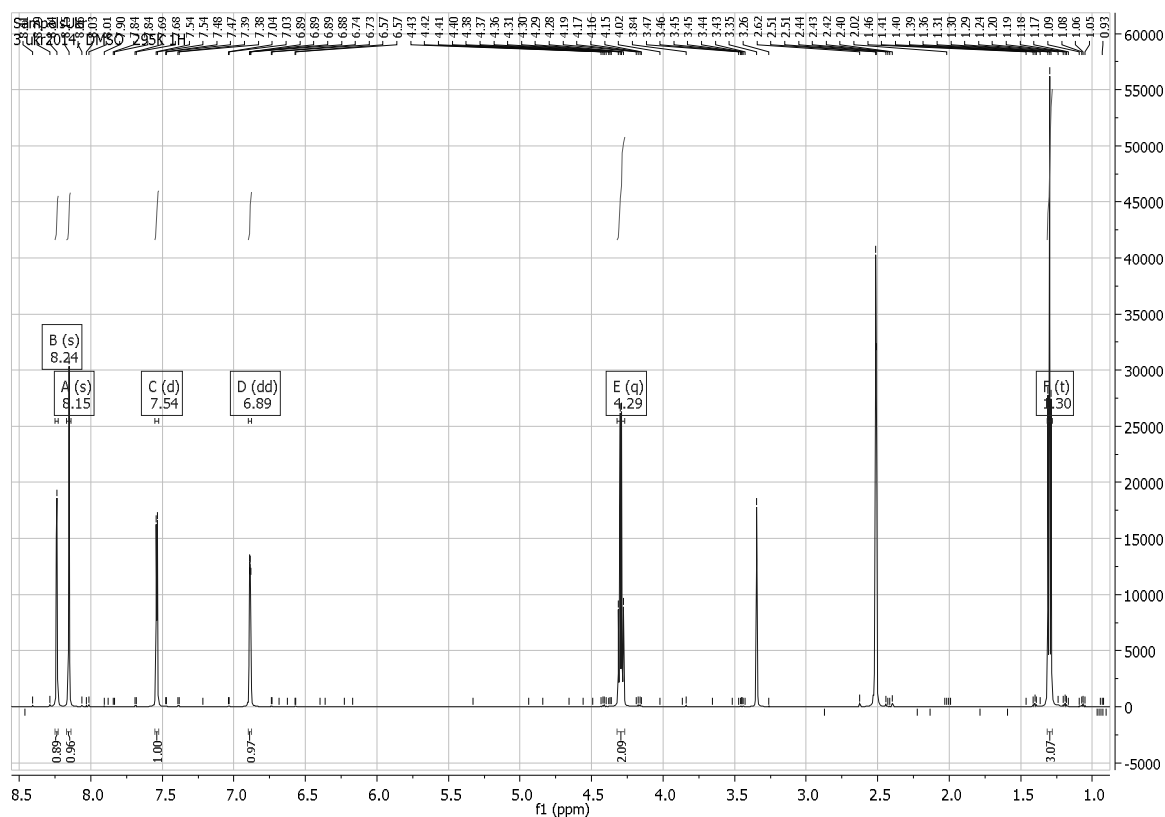
Експериментальна частина Наведено результати експериментального визначення стандартних ентальпій згорання, утворення та фазових переходів кристалічного ЕЦФП.

Синтезували ЕЦФП за наведеною схемою [2]:



До розчину 10г (0,1моль) фурфуролу і 11,7 г (0,1 моль) ціаноцтового естеру в 30 мл етанолу при нагріванні і перемішуванні додавали 2–3 краплі триетиламіну. Суміш нагрівали до моменту формування осаду. Після охолодження реакційної суміші осад відфільтровували, промивали спиртом та перекристалізували з суміші розчинників етанол-диметилформамід. Вихід ЕЦФП становив 15 г (76 %).

Будову речовини підтверджували результатами газового аналізу, проведеного під час калориметричних досліджень та ЯМР-спектроскопії. Спектри ЯМР ¹H записували на приладі Varian 400 (400 МГц) розчинник ДМСО – d₆. Хімічні зміщення (δ м.ч.) наведені відносно сигналу ДМСО (2,5 м.ч.) (рисунок).



Спектр ЯМР ¹H етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 1.30 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃), 4.29 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH₂), 6.89 (dd, $J = 3.5, 1.6$ Hz, 1H, Fur), 7.54 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, Fur), 8.15 (s, 1H, CH), 8.24 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, Fur).

Для термохімічних досліджень використовували зразки ЕЦФП, отримані після різної кратності їх перекристалізації, а саме, зразки № 1 і 2 відібрані після 3-х і 4-х кратної перекристалізації, відповідно. Також, ступінь індивідуальності речовини підтверджена постійністю тиску насиченої пари, ентальпій випаровування, сублимації і згорання зразків, узятих на різних ступенях їх очищення.

Температурну залежність тиску насиченої пари ЕЦФП та ентальпії сублімації і випаровування визначали інтегральним ефузійним методом Кнудсена. Конструктивні особливості інтегральної ефузійної установки аналогічні до описаних у [3]. Конструкція камери та мембран запозичена з [4]. Методику проведення експериментів підбирали згідно з рекомендаціями [3].

Вакуумна система установки досягала розрідження 0,1 Па за 45 ± 15 с. Масу речовини (Δm_{ef}), що ефундувала упродовж дослідів, визначали за різницею маси камери до та після дослідів з використанням ваг ВЛР-20 з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Точність підтримування температури зразка (T) та тривалості ефузії (τ) становили ± 0.1 К і ± 10 с відповідно.

Надійність роботи установки визначали в серії дослідів з визначення температурної залежності тиску пари еталонної бензойної кислоти марки К-1 в температурному інтервалі 322,7–354,1 К з використанням семи мембран з такими діаметрами отворів: 2,050 мм, і мембрана (А); 2,100 мм (В); 2,050 мм (С); 0,450 мм (D); 0,775 мм (Е); 0,375 мм (F) товщина перелічених мембран 0,059 мм. Також застосовували і мембрану (К) з отвором діаметром 0,591 мм і товщиною 0,050 мм. Леткі домішки, які могли спотворити результати, видаляли на початковій стадії експерименту (формування поверхні досліджуваного зразка). Цю стадію вважали завершеною, коли швидкість випаровування зразка відтворювалася в межах 1 % за фіксованої температури. Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари бензойної кислоти з використанням семи мембран були опрацьовані методом найменших квадратів та апроксимовані у вигляді лінійного рівняння: $\ln P$ (Па) = $(33,13 \pm 0,92) - (10535 \pm 89) \cdot 1/T$; коефіцієнт кореляції $R = 0,998$. Розраховане значення ентальпії сублімації бензойної кислоти становило $87,6 \pm 0,7$ кДж/моль при середній температурі $T_m = 338,4$ К. Це значення добре узгоджується з величиною, отриманою Торезом–Гомесом калориметричним методом за $T = 335,0$ К $\Delta_{sub}H = 87,5 \pm 0,3$ кДж/моль [5]. Тут і нижче стандартне відхилення середнього значення величин розраховано з урахуванням критерію Стьюдента для 5 % рівня значимості.

Виконання дослідів з вимірювання тиску насиченої пари ЕЦФП аналогічне до проведення дослідів з бензойною кислотою. Ентальпію сублімації ЕЦФП визначали з використанням мембран (А), (В), (С) а ентальпію випаровування речовини з використанням мембран значно меншого діаметра (D), (Е), (F), (К). Результати ефузійних вимірювань, включаючи тиск насиченої пари (P) досліджуваної речовини в твердому та рідкому агрегатному станах, лінійне рівняння температурної залежності тиску насиченої пари в координатах рівняння Клапейрона–Клаузіуса, величини ентальпії сублімації та випаровування, температурні інтервали (T_m) в яких проведено дослідження, представлені в табл. 1. Температура плавлення ЕЦФП становить $T_{fus} = 364,7 \pm 0,5$ К

Енергію згорання ЕЦФП визначали за допомогою калориметра В-08-МА з ізотермічною оболонкою ($\pm 0,003$ К). Енергетичний еквівалент калориметричної системи ($W = 15300 \pm 9$ Дж/В) визначали з точністю $\pm 0,06$ % спалюванням еталонної бензойної кислоти марки К-1, теплота згорання якої з урахуванням фактора Джессупа становить $\Delta U_C = -26434,4$ Дж/г.

Досліджувана речовина за нормальних умов перебуває у твердому агрегатному стані. Перед проведенням дослідів ЕЦФП перетирали в халцедоновій ступці, таблетували у прес-формі та розташовували в 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. Початкова температура головного періоду у всіх експериментах – 298,15 К.

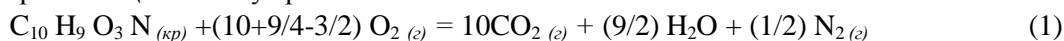
Після кожного спалювання проводили кількісний аналіз продуктів згорання на наявність моно- та діоксиду вуглецю, сажі та азотної кислоти. Кількість утвореного діоксиду вуглецю визначали за методом Россіні [6] з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Надійність газового аналізу підтверджена серією експериментів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

Таблиця 1

Результати ефузійних досліджень етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата

Взірець	T, К	$\Delta m_{ef} \cdot 10^3$, г	$\tau \cdot 10^3$, с	P, Па	Взірець	T, К	$\Delta m_{ef} \cdot 10^3$, г	$\tau \cdot 10^3$, с	P, Па	
Мембрана (А)					Мембрана (С)					
1	327,5	2,5	3,63	0,305	2	326,8	2,1	3,63	0,253	
	334,1	4,9	3,64	0,603		331,2	3,6	3,63	0,436	
						335,2	5,6	3,65	0,679	
2	331,2	3,6	3,63	0,447	Мембрана (С)					
	335,2	5,5	3,65	0,681	1	334,1	4,8	3,64	0,596	
Мембрана (В)					2	326,8	2,1	3,63	0,260	
1	327,5	2,5	3,63	0,301		331,2	3,6	3,64	0,441	
	334,1	5,0	3,64	0,608	Мембрана (К)					
$\ln P \text{ (Па)} = (35,9 \pm 1,9) - (12187 \pm 644) \cdot 1/T$; $\Delta_{sub}H = 101,3 \pm 5,3$ кДж/моль (за $T_m = 331,0$ К)										
Мембрана (D)					Мембрана (F)					
1	375,6	27,1	1,25	81,9	1	375,6	24,2	1,25	90,8	
	396,2	110,2	1,24	344		405,6	128,81	1,23	509	
	405,6	157,8	1,23	502	2	389,6	57,05	1,24	220	
2	379,0	35,8	1,23	110		399,1	91,35	1,23	358	
	389,6	73,5	1,24	229	Мембрана (К)					
1	375,6	67,6	1,25	84,0	1	378,5	88,45	1,25	103	
	2	379,0	76,6	1,23		97,0	384,0	125,4	1,24	148
		389,6	171,0	1,24		218	385,9	141,1	1,26	164
2	375,6	67,6	1,25	84,0	2	382,3	105,5	1,24	124	
	379,0	76,6	1,23	97,0		385,2	130,6	1,25	153	
	389,6	171,0	1,24	218		386,6	140,8	1,24	167	
$\ln P \text{ (Па)} = (29,2 \pm 1,2) - (9303 \pm 461) \cdot 1/T$; $\Delta_{vap}H = 77,5 \pm 3,8$ кДж/моль (за $T_m = 390,6$ К)										

Реакцію згорання ЕЦФП описує рівняння:



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

$$-U_{C(298,15)} = \frac{W \cdot \Delta T - q_{fuse} - q_{HNO_3} + q_{carbon}}{m_{exp}}, \quad (2)$$

де m_{exp} – маса зразка речовини, яка згоріла під час дослідження; W – енергетичний еквівалент калориметричної системи, ΔT – істинне зростання температури; q_{fuse} – поправка на теплоту згорання нитки; q_{HNO_3} – поправка на теплоту утворення розчину азотної кислоти; q_{carbon} – поправка на теплоту утворення сажі; m_{exp}/m_{calc} – повнота згорання ЕЦФП в умовах дослідження.

Для обчислення енергій використано теплоти згорання (Дж/г) в умовах бомби: нитка – 16704,2; утворення HNO_3 – 59000; сажа – 32800 [7]. Кількість вуглекислого газу, що утворюється під час спалювання 1 г бавовняної нитки, становить 1,6284 г.

Результати калориметричного визначення енергії згорання ЕЦФП та повнота її згорання наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати калориметричного визначення енергії згорання етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата

Взірець	m_{exp} , г	ΔT , В	q_{fuse} , Дж	q_{HNO_3} , Дж	q_{carbon} , Дж	$-U_{C(298,15)}$, Дж·г ⁻¹	m_{exp}/m_{calc}
1	0,35790	0,60428	102,0	14,4	16,7	25553	1,0001
	0,29219	0,49359	112,8	13,6	30,2	25517	0,9990
	0,29703	0,50070	74,2	14,2	26,2	25580	1,0000
2	0,29211	0,49209	97,2	13,0	32,0	25522	1,0000
	0,29484	0,49782	103,3	14,2	32,5	25545	0,9998
	0,29739	0,50340	108,1	14,6	32,8	25599	0,9999

* m_{exp}/m_{calc} – повнота згорання ЕЦФП в умовах дослідження.

Стандартну ентальпію згорання $\Delta_c H^0_{298,15}$ (кДж/моль) ЕЦФП розраховували з урахуванням поправки Уошберна π , обчисленої згідно з [8,9], та поправки на роботу розширення ΔnRT .

Для розрахунку стандартної ентальпії утворення $\Delta_f H^0_{298,15}$ за реакцією горіння, використовували енергії утворення в кДж/моль: $\text{CO}_{2(\text{газ})} = 398,512 \pm 0,046$; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід.})} = 285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{N}_{2(\text{газ})} = 0$ [10].

Енергія та ентальпійні властивості ЕЦФП наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Енергія, стандартні ентальпії згорання та утворення в конденсованому та газоподібному стані етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата в кДж/моль

$-U_C(298,15)$	$-\pi$	$-\Delta nRT$	$-\Delta_c H^0_{298,15\text{K}}$	$-\Delta_f H^0_{(298,15\text{K})}(\text{кр})$	$-\Delta_f H^0_{(298,15\text{K})}(\text{газ})$
$4885,2 \pm 6,5$	3,7	0,6	$4889,4 \pm 6,5$	$331,9 \pm 6,5$	$230,0 \pm 8,5$

Обговорення результатів Визначені в роботі термохімічні характеристики належать до різних температур, які зумовлені умовами проведення експерименту. Так, величину ентальпії утворення ЕЦФП в конденсованому стані визначено за температури 298 К, а ентальпії сублімації та випаровування за температурних інтервалів, де досліджувана речовина перебувала у відповідному агрегатному стані. Тому з метою узагальнення отриманих результатів виникає необхідність перерахунку ентальпій фазових переходів з середньої температури інтервалу до 298К. Згідно з рівнянням Кірхгофа, для перерахунку необхідно знання величин зміни теплоємності при відповідному фазовому переході, які визначені за стандартних умов. У випадках, коли з різних причин експериментальним шляхом визначити зміну теплоємності не вдається, використовують наближені методи розрахунку. Для перерахунку величин ентальпій сублімації та випаровування використовували рівняння, запропоновані в [11], згідно з якими величини ентальпій сублімації та випаровування набудуть значень: $\Delta_{\text{sub}} H^0_{298} = 101,9 \pm 5,5$ кДж/моль; $\Delta_{\text{vap}} H^0_{298} = 87,9 \pm 4,0$ кДж/моль. Величину ентальпії утворення ЕЦФП у газоподібному стані, розраховану з урахуванням ентальпії сублімації при 298 К, наведено в табл. 3.

Висновок. У результаті проведених досліджень вперше визначено ентальпійні характеристики в конденсованому та газоподібному стані етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, які сприятимуть оптимізації процесів синтезу, очищення та застосування цієї сполуки.

1. Ковтуненко В. О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. – К., 1997. – 464 с.
2. Горак Ю.І. Гетероциклізації продуктів арилювання похідних фурану: дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2009. – 207 с.
3. Красулин А. П., Козыро А. А., Кабо Г. Я. Давление насыщенного пара мочевины в интервале температур 329 – 403К // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 6. – № 1. – С. 104–110.
4. 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.
5. Torres-Gomez L.A., Barreiro-Rodriguez G., Galarza-Mondragon A. A new method for the measurement of enthalpies of sublimation using differential scanning calorimetry // *Thermochim. Acta*. 1988. Vol.124,. P. 229.
6. Rossini F.D. J. Res. Nat. Bur. Standards. 1931. Vol. 6. p.37.
7. Дібрівний В. М. Хімічна термодинаміка Бор-, Суліцій та Нітрогенвмісних органічних пероксидів: дис. ... д-ра хім. наук. – Львів, 2008. – 390 с.
8. Rossini F. D. *Experimental Thermochemistry*. Interscience Publishers. N. Y., London, 1956. Vol. 2. P. 326.
9. Sunner S., Mansson M. *Experimental Chemical Thermodynamics, Combustion calorimetry*. Interscience Publishers. Pergamon Press, 1979. Vol. 1. P. 459 p.
10. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. № 10. P. 903.
11. 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.p. 2046-2053.