

Алейникова А.А., Блохин А.В., Орлович А.Ю., Черепенников М.Б.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

sashaleinikova@gmail.com

Производные фурана являются биологически активными соединениями, обладают цитотоксическими и антиспазмолитическими свойствами, что актуализирует необходимость определения термодинамических свойств данного класса соединений. Полученные данные могут найти применение при решении задач оптимизации производственных процессов, при валидации экспериментальных значений. В настоящей работе представлено исследование термодинамических свойств этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата(I) и его бензол производного(II).



Рисунок 1 – Принципиальная схема калориметра ТАУ-10

Теплоемкости образцов I ($m = 0,8209$ г) и II ($m = 0,8193$ г) в конденсированном состоянии в интервале (80 – 370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области) в ходе 5 и 1 независимых серий соответственно. Погрешность измерения теплоемкости не превышает $\pm 0,4$ %, воспроизводимость значений – не менее $\pm 0,1$ %. Экспериментальные значения теплоемкости I и II представлены на рисунках 2 и 3. На кривой температурной зависимости теплоемкости I обнаружена аномальная область, обусловленная плавлением вещества в интервале (345 – 359) К. Температура плавления $T_{fus} = (364,09 \pm 0,02)$ К и чистота образца $x = (99,72 \pm 0,02)$ % мол. определены методом фракционного плавления. Энтальпия и энтропия плавления I оказались равными $\Delta_{fus}H = (29,35 \pm 0,02)$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta_{fus}S = (80,61 \pm 0,06)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно. На основании сглаженных значений теплоемкости и параметров плавления I рассчитаны стандартные термодинамические функции I и II в конденсированном состоянии в интервале (80 – 370) К.

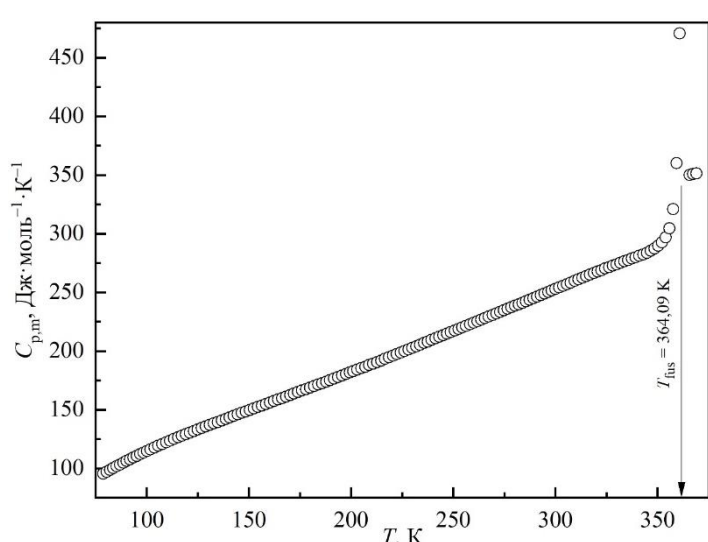


Рисунок 2 – Температурная зависимость теплоемкости этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата в конденсированном состоянии

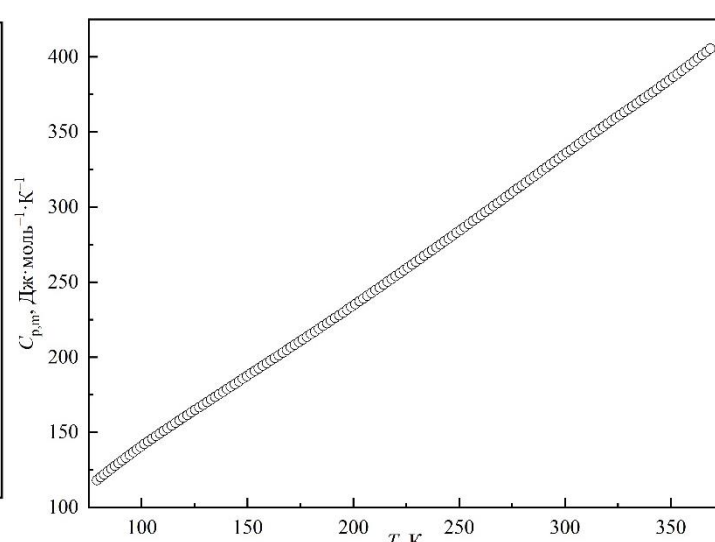


Рисунок 3 – Температурная зависимость теплоемкости этил-2-циано-[3-(5-фенил)-2-фурил]-2-пропеноата в конденсированном состоянии

Стандартные термодинамические свойства I и II в состоянии идеального газа в температурном интервале (0 – 1000) К рассчитаны с использованием методов статистической термодинамики, их значения при $T = 298,15$ К приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Стандартные термодинамические свойства I и II в состоянии идеального газа при 298,15 К

Соединение	$C_{p,m}^{\circ}$	$\Delta_0^T H_m^{\circ}/T$	$\Delta_0^T S_m^{\circ}$	$\Delta_0^T G_m^{\circ}/T$
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			
I	$250,8 \pm 1,3$	$127,7 \pm 0,6$	$207,5 \pm 1,0$	$79,86 \pm 0,40$
II	$266,6 \pm 1,1$	$243,4 \pm 1,0$	$137,5 \pm 0,6$	$105,9 \pm 1,2$

Стандартные энтальпии образования исследуемых соединений в состоянии идеального газа при $T = 298,15$ К получены в рамках метода изодесмических реакций. Оптимизация геометрий молекул и расчёт наборов частот нормальных колебаний выполнены на уровне теории DFT B3LYP/6-311G+(3df, 2p), расчет энергий наиболее устойчивых конформаций проведен с помощью композитного метода G4 для I и G3MP2 для II. Средневзвешенные значения стандартной энтальпии образования I и II в состоянии идеального газа составили $-(233,6 \pm 1,0)$ кДж·моль⁻¹ и $-(119,5 \pm 11,0)$ кДж·моль⁻¹ соответственно и согласуются в пределах погрешностей с опытными значениями $-(230,0 \pm 8,5)$ кДж·моль⁻¹ и $-(118,7 \pm 6,5)$ кДж·моль⁻¹.

Таблица 2. Экспериментальные значения энтальпий образования участников ИДР и рассчитанная внутренняя энергии молекул.

№	Вещество	E_{298} , Хартри	$\Delta_f H_{298,(r)}^{\circ}$, Дж/моль
1	Этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноат	-628,5	$-233,4 \pm 8,6$
2	Этилен	-67,9	$52,5 \pm 0,4$
3	Пропилен	-104,3	$20,0 \pm 0,8$
4	Бутадиен-1,3	-140,8	$110,0 \pm 1,1$
5	2-Винилфуран	-288,3	$27,8 \pm 3,6$
6	Акрилонитрил	-157,0	$180,6 \pm 1,7$
7	Этилакрилат	-321,5	-331,4
8	(Z)-2-Бутеннитрил	-192,6	$134,1 \pm 1,0$
9	Этилметакрилат	-356,6	$-375,6 \pm 2,5$
10	2-Фуранакрилонитрил	-377,7	$158,6 \pm 1,7$
11	2-Метилфуран	-252,1	$-76,4 \pm 1,2$
12	2-Фураннитрил	-321,8	$106,8 \pm 1,1$
13	Этил-2-циано-[3-(5-фенил)-2-фурил]-2-пропеноат	-845,6	$-88,7 \pm 6,6$
14	2-метил-5-фенилфуран-3-карбоновая кислота	-650,7	$-342,1 \pm 9,97$
15	фуран-2-карбоновая кислота	-398,3	$-411,84 \pm 1,54$
16	Фуран	-217,2	$-34,9 \pm 0,7$

Таблица 3. Стандартные энтальпии изодесмических реакций и стандартные энтальпии образования этил-2-циано-[3-(5-фенил)-2-фурил]-2-пропеноата в газообразном состоянии.

№	ИДР	$\Delta_r H_{298,15}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f H_{298,15}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹
1	5+6+7=1+2+2	-8,28	-233,1
2	5+8+7=1+2+3	1,70	-231,3
3	5+6+9=1+2+3	0,331	-237,5
4	5+8+9=1+3+3	10,3	-235,7
5	12+4+7=1+2+2	-17,9	-233,9
6	12+4+9=1+3+2	-9,33	-238,3
7	10+9=1+3	9,45	-226,4
8	11+4+8+9=1+3+3+3	26,3	-233,6
		$\langle \Delta_f H_{298,15}^{\circ}(r) \rangle = -(233,6 \pm 1,0)$ кДж·моль ⁻¹	

Таблица 4. Стандартные энтальпии изодесмических реакций и стандартные энтальпии образования этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата в газообразном состоянии.

№	ИДР	$\Delta_r H_{298,15}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f H_{298,15}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹
1	14+16+5+6+7=13+2+2+15+11	-1,90	-115,8
2	14+16+5+8+7=13+2+3+15+11	5,96	-122,8
3	14+16+5+6+9=13+2+3+15+11	5,74	-121,6
4	14+16+5+8+9=13+3+3+15+11	13,6	-128,5
5	14+16+12+4+7=13+2+2+15+11	-11,1	-116,1
6	14+16+12+4+9=13+3+2+15+11	-3,46	-121,9
7	14+16+10+9=13+3+15+11	15,3	-110,0
		$\langle \Delta_f H_{298,15}^{\circ}(r) \rangle = -(119,5 \pm 11,0)$ кДж·моль ⁻¹	