

УДК 544.3

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ 5-(2-МЕТОКСИ-4-НІТРОФЕНІЛ)ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГІДУ

М. Пуняк, В. Дібрівний, І. Собечко, А. Маршалек, В. Сергєєв, Ю. Горак<sup>1</sup>

Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна,  
e-mail: mariom522@gmail.com

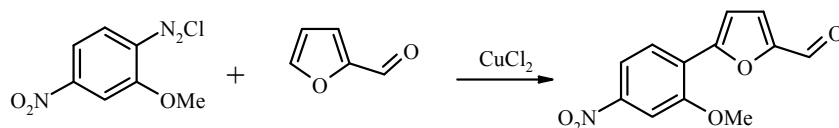
<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Уперше експериментально визначено енергії згорання, ентальпії згорання та утворення, ентальпії сублімації 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду в конденсованому стані. Енергія згорання, ентальпії згорання та утворення (в кристалічному та газоподібному стані) становлять  $-5686,5 \pm 5,4$ ;  $-5681,3 \pm 5,4$ ;  $-328,9 \pm 5,4$ ;  $-165 \pm 12$  кДж/моль, відповідно. Ентальпія сублімації дослідженого альдегіду –  $140 \pm 11$  кДж/моль.

*Ключові слова:* ентальпія згорання, ентальпія утворення, ентальпія сублімації, похідні фурану, 5-арилфурфуроли.

5-(2-Метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегід – гетероциклічна сполука арилфуранового ряду. Похідні цього ряду цікаві тим, що входять до багатьох природних та синтетичних сполук, які виявляють біологічну активність [1–3]. Такі альдегіди можуть вступати в реакції гетероциклізації та конденсації з амінами і сполуками, які містять активну метиленову або метильну групи. Наявність реакційноздатної альдегідної групи в 5-арилфурфурах відкриває широкі можливості для перетворення їх у різноманітні арилфурановмісні гетероцикли, естери та їхні похідні. Незважаючи на достатньо широкий спектр застосування похідних арилфуранового ряду, їхні термодинамічні властивості практично не досліджені. Визначення термодинамічних властивостей дасть змогу оптимізувати процеси синтезу, очистки та застосування досліджених сполук, а також слугуватиме вивченню енергетичних властивостей молекул.

Одержували 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегід арилюванням фурфуролу [4–6]:



У тришийкову колбу з мішалкою, крапельною лійкою і лічильником бульбашок вносили 24 г (0,25 моль) фурфуролу, 2,5 г купрум (II) хлориду і 80 мл ацетону. До одержаного розчину за інтенсивного перемішування поступово додавали розчин арендіазоній хлориду, одержаний діазотуванням 33,6 г (0,2 моль) 2-метокси-4-нітроаніліну. Після закінчення виділення азоту продукт відфільтровували і перекристалізували зі спирту або суміші розчинників спирт–ДМФА. Вихід – 18,7 г (38 %),  $T_{пл}$  501–502 К.

Його будову підтверджували результатами елементного аналізу на вміст Карбону та Нітрогену, визначенням молекулярної маси криоскопічним методом та даними ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі «Specord». У спектрах зразків не виявлено смуг поглинання, не властивих речовинам цього класу. Індивідуальність сполуки підтверджували методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silufol UV-254.

З огляду на низьку леткість досліджуваного альдегіду ентальпію пароутворення виміряли інтегральним ефузійним методом Кнудсена. Конструктивні особливості інтегральної ефузійної установки аналогічні до описаних у [7]. Конструкцію камери та мембрани, а також методики проведення експериментів підбирали згідно з рекомендаціями праці [8]. Автори [8] встановили також, що в атмосфері гелію температурна рівновага між зразком, ефузійною камерою та термостатом настає упродовж 20–30 хв. На підставі цих рекомендацій ми обрали гелій як теплообмінний газ і тривалість термостатування зразка 20–30 хв.

Вакуумна система установки давала змогу досягнути розрідження 0,1 Па приблизно за  $45 \pm 15$  с. Масу речовини  $\Delta m$ , що ефундувала впродовж дослідів, визначали за різницею маси камери до та після дослідів. Камеру зважували з використанням ваг ВЛР-20 з точністю  $\pm 5 \cdot 10^{-6}$  г. Точність вимірювання температури термостатування, температури дослідів та часу становила  $\pm 0,1$  К,  $\pm 0,2$  К,  $\pm 1$  с, відповідно. Ефективний час ефузії (розрахунковий час ефузії в стаціонарному режимі, за якого маса речовини, що ефундувала, дорівнює масі в нестационарному режимі) визначали в окремих дослідів; він становив 39 с.

Надійність роботи установки перевіряли з застосуванням еталонної бензойної кислоти марки К-1. Проведено серію дослідів з визначення температурної залежності тиску пари бензойної кислоти в інтервалі температур 323–353 К. Під час цих дослідів використовували робочу мембрану з діаметром 1,92 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. Розраховане значення ентальпії сублімації бензойної кислоти становило  $92,5 \pm 0,7$  кДж/моль. Це значення добре узгоджується з літературними даними ( $89,7 \pm 1,0$  кДж/моль) [9].

Виконання дослідів з вимірювання тиску насиченої пари 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду аналогічне до проведення дослідів з бензойною кислотою. Ентальпію сублімації 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду визначали в серії із 12 дослідів з використання мембрани діаметром 1,92 мм у температурному інтервалі 422–442 К. Значення ентальпії сублімації дослідженого альдегіду становило  $140 \pm 11$  кДж/моль.

Статистичне опрацювання експериментальних даних виконували методом найменших квадратів з урахуванням критерію Стьюдента для 5% рівня значимості. Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари та ентальпії сублімації 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари та ентальпії сублімації 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду

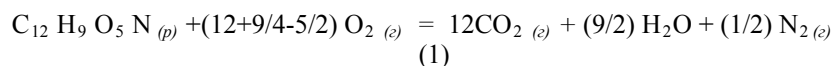
$\tau$ , с	$\Delta m \cdot 10^3$ , г	$T$ , К	$P_{k,2}$ Па
$\Delta H_{\text{sub}} = 140 \pm 11$ кДж/моль			
3618	1,05	421,8	0,032
3614	1,05	422,8	0,032
3628	1,15	424	0,035
3613	2,60	427,9	0,080
3632	3,00	428,2	0,092
5422	3,65	432,2	0,075
5427	4,25	432,4	0,087
5423	4,55	432,4	0,094
3619	4,35	437,5	0,135
3617	4,90	438,2	0,152
3038	5,70	442,2	0,212
3020	4,95	442,5	0,185

Енергію згорання 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду визначали в прецизійному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою ( $\pm 0,003$  К) та статичною калориметричною бомбою. Енергетичний еквівалент калориметричної системи ( $W=15277 \pm 4$  Дж/В) визначали з точністю  $\pm 0,06$  % спалюванням еталонної бензойної кислоти марки К-1 з вмістом основного компонента  $99,995 \pm 0,01$  % мол. Теплота згорання бензойної кислоти з урахуванням фактора Джессупа  $\Delta U_{\text{в}} = -26434,4$  Дж/г.

Досліджуваний нами альдегід за нормальних умов перебував у твердому агрегатному стані. Перед проведенням досліду альдегід перетирали в халцедоновій ступці та таблетували у пресформі. Для збільшення повноти згорання, а також для запобігання процесам окиснення перед спалюванням таблетований зразок альдегіду запаювали у териленову ампулу. Потім зразок поміщали в платинову чашку. Запалювання зразків в умовах досліду ініціювали подаванням розряду конденсаторів до ніхромової дротини, 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 [10] з точністю  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  г. Надійність газового аналізу підтверджена серією експериментів під час спалювання стандартної бензойної кислоти. Вміст монооксиду вуглецю контролювали в окремих дослідах за допомогою індикаторних трубок з точністю  $\pm 1 \cdot 10^{-6}$  г. Кількість сажі, яка утворювалася на стінках платинової чашки, визначали зважуванням з точністю  $\pm 5 \cdot 10^{-6}$  г. Вміст  $\text{HNO}_3$  визначали титруванням 0,1н розчином NaOH.

Реакцію згорання досліджених сполук описує рівняння



Енергію згорання обчислювали за формулою

$$-U_{C(298.15)} = \frac{W \cdot \Delta T - q_{ам} - q_n - q_{\text{HNO}_3} + q_c}{m}, \quad (2)$$

де  $m$  – маса досліджуваного зразка речовини;  $W$  – теплове значення калориметричної системи,  $\Delta T$  – істинне підвищення температури;  $q$  – поправка на теплоту ( $n$  – згорання нитки;  $ам$  – згорання териленової ампули;  $\text{HNO}_3$  – утворення розведеного розчину кислоти  $\text{HNO}_3$ ;  $c$  – утворення сажі).

Для обчислення енергій використано теплоти згорання (Дж/г) в умовах бомби: нитка – 16704,2; терилен – 22944,2; утворення  $\text{HNO}_3$  – 59000; сажа – 32800 [11]. Кількість вуглекислого газу, що утворюється під час спалювання 1 г терилену і бавовняної нитки, становить, відповідно, 2,2864 і 1,6284 г.

Результати калориметричного визначення енергії згорання речовин та повнота згорання сполук наведені в табл. 2.

Таблиця 2  
Результати калориметричного визначення енергії згорання 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду

$m$ , г	$\Delta T$ , В	$q_{ам}$ , Дж	$q_n$ , Дж	$q_{\text{HNO}_3}$ , Дж	$Q_c$ , Дж	$-\Delta U_B$ , Дж·г <sup>-1</sup>	$m^{експ}/m^{розр}$
0,210115	0,35310	538,5	96,7	4,1	67,2	22 990	0,9980
0,176400	0,31199	701,6	92,9	4,1	65,6	23 033	0,9924
0,161420	0,27773	542,4	91,1	5,9	63,4	23 027	0,9862
0,110995	0,20250	497,2	94,7	2,9	32,6	22 986	0,9920
0,191450	0,32970	646,3	87,9	4,7	36,4	22 981	0,9849
0,176300	0,31200	701,6	93,0	4,1	65,6	23 003	0,9943
Середнє значення $\Delta U_B$ 23003±22							

Стандартну ентальпію згорання  $\Delta_c H^0_{298,15}$  (кДж/моль) досліджуваного альдегіду розраховували на підставі середніх значень зміни внутрішньої енергії в умовах досліду  $\Delta U_B$  з урахуванням поправки Уошберна  $\pi$ , обчисленої згідно з [12,13], та поправки на роботу розширення  $\Delta nRT$ . Стандартну ентальпію утворення  $\Delta_f H^0_{298,15}$  визначали зі знайденого значення  $\Delta_c H^0_{298,15}$  та стандартних ентальпій утворення  $\Delta_f H^0_{298,15}$  компонентів реакції горіння, кДж/моль:  $\text{CO}_{2(газ)} = 398,512 \pm 0,046$ ;  $\text{H}_2\text{O}_{(рід.)} = 285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{N}_{2(газ)} = 0$  [14].

Енергію, стандартні ентальпії згорання та утворення 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду такі:  $-\Delta U = 5686,5 \pm 5,4$ ;  $-\pi = 5,2$ ;  $\Delta nRT = 1,9$ ;  $-\Delta_c H^0_{298,15K} = 5681,3 \pm 5,4$ ;  $-\Delta_f H^0_{(298,15K)}(кр) = 328,9 \pm 5,4$ ;  $-\Delta_f H^0_{(298,15K)}(газ) = 165 \pm 12$ .

2. *Lee Sunkyung, Yi Kyu Yang, Kyung Hwang Sun et al.* (5-Arylfuran-2-ylcarbonyl)guanidines as cardioprotectives through the inhibition of Na/H exchanger isoform-1 // *J. Med. Chem.* 2005. Vol. 48. P. 2882–2891.
3. *The Merck index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals.* Merck & Co., Inc., 2001.
4. *Обушак М.Д., Горак Ю.І., Литвин Р.З.* та ін. Арилювання похідних фурану ароматичними солями діазонію // *Праці НТШ. Сер. хем. і біохем.* 2007. Т. 18. С. 69–86.
5. *Обушак Н.Д., Лесюк А.И., Ганущак Н.И.* и др. О каталитическом арилировании фурфурола солями арилдиазония // *Журн. орган. химии.* 1986. № 22. Вип. 11. С. 2331–2336.
6. *Горак Ю.І.* Гетероциклізації продуктів арилювання похідних фурану: дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2009. 207 с.
7. *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.
8. *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.
9. *Sabbah R., An Xu-wu., Chickos J.S.* et al. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis // *Thermochimica Acta.* 1999. Vol. 311. P. 93–204.
10. *Rossini F.D.* *J. Res. Nat. Bur. Standards.* 1931. Vol. 6. P. 37.
11. *Дібрівний В.М.* Хімічна термодинаміка Бор-, Силіцій та Нітрогенвмісних органічних пероксидів: дис. ... д-ра хім. наук. Львів, 2008. 390 с.
12. *Rossini F.D.* *Experimental Thermochemistry.* Interscience Publishers. N. Y., London, 1956. Vol. 2. P. 326.
13. *Sunner S., Mansson M.* *Experimental Chemical Thermodynamics, Combustion calorimetry.* Interscience Publishers. Pergamon Press, 1979. Vol. 1. P. 459.
14. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // *J. Chem. Thermodynamics.* 1978. N 10. P. 903.

#### THERMODYNAMIC PROPERTIES OF 5-(2-METHOXY-4-NITROPHENYL) FURAN-2-CARBALDEHYDE

**M. Puniak, V. Dibrivniy, I. Sobechko, A. Marshalek, V. Sergeev, Yu. Horak<sup>1</sup>**

*National University "Lviv Polytechnic",  
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine,  
e-mail: mariom522@gmail.com*

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine*

The results of experimental determination of the combustion energy, combustion and formation enthalpies and sublimation enthalpy of 5-(2-methoxy-4-nitrophenyl)furan-2-carbaldehyde are given for the first time in this work.

Combustion energy of 5-(2-methoxy-4-nitrophenyl)furan-2-carbaldehyde was determined by calorimetric method with precision calorimeter and static bomb. The energy equivalent of the

calorimetric system was determined by burning of the reference benzoic acid grade K-1 (the main component content - 99.995% mol.). The quantitative analysis of the combustion products for the presence of carbon mono- and dioxide, soot and nitric acid was performed after every combustion experiment. The energy of combustion, as well as enthalpy of combustion and formation (in crystalline and gaseous state) are:  $5686.5 \pm 5.4$  kJ/mol,  $5681.3 \pm 5.4$  kJ/mol,  $328.9 \pm 5.4$  kJ/mol,  $165 \pm 12$  kJ/mol.

The enthalpy of sublimation was determined by the integral Knudsen effusion method. Temperature range was 422-442 K. The sublimation enthalpy value of the investigated aldehyde was  $140 \pm 11$  kJ/mol. The measurements results were processed by the method of least squares, at 95% confidence interval with a glance of Student's test.

*Key words:* combustion enthalpy, formation enthalpy, sublimation enthalpy, furan derivatives, 5-arylfuraldehydes.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-(2-МЕТОКСИ-4-НИТРОФЕНИЛ) ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА

М. Пуняк, В. Дибривный, И. Собечко, А. Маршалек, В. Сергеев, Ю. Горак<sup>1</sup>

*Национальный университет "Львовская политехника",  
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина,  
e-mail: mariom522@gmail.com*

<sup>1</sup>*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Впервые экспериментально определены энергии сгорания, энтальпии сгорания и образования, энтальпии сублимации 5-(2-метокси-4-нитрофенил)фуран-2-карбальдегида. Энергия сгорания, энтальпии сгорания и образования (в кристаллическом и газообразном состоянии) составляют  $-5686,5 \pm 5,4$ ;  $-5681,3 \pm 5,4$ ;  $-328,9 \pm 5,4$ ;  $-165 \pm 12$  кДж/моль, соответственно. Энтальпия сублимации исследованного альдегида  $140 \pm 11$  кДж/моль.

*Ключевые слова:* энтальпия сгорания, энтальпия образования, энтальпия сублимации, производные фурана, 5-арилфурфурылы.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2013

Прийнята до друку 19.12.2013