

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛ-2-ЦИАНО-3-(2-ФУРИЛ)-2-ПРОПЕНОАТА И ЕГО БЕНЗОЛ ПРОИЗВОДНОГО В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

А.Ю.Орлович

Белорусский государственный университет;

arlovicha@mail.ru;

науч. рук. – А. В. Блохин, д-р хим. наук, проф.

Данная работа посвящена теоретическому расчету энтальпии образования в газовой фазе этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата и его бензол-производного.

Предложен способ, позволяющих определить энтальпию образования в газовой фазе с большей точностью по сравнению с аддитивной схемой Джобака. Применение метода проиллюстрировано на производных этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата.

Отмечена роль этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата и его бензол производного в расчете парциальных вкладов в аддитивной схеме Бенсона, которые могут использоваться для расчета энтальпии образования в газовой фазе других соединений.

С использованием квантово-химического метода G4 на основе набора гомодесмических реакций рассчитаны стандартные энтальпии образования в газовой фазе этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата $-(232.2 \pm 1.3)$ кДж/моль и его бензол производного $-(111.2 \pm 12.6)$ кДж/моль. Наблюдается хорошая сходимость расчетного и экспериментального значений.

Ключевые слова: энтальпия образования; этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноат; этил-2-циано-[3-(5-фенил)-2-фуран]-2-пропеноат; аддиционные схемы; квантовая химия; G4; метод гомодесмических реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Химия производных фурана является одной из наиболее перспективных областей химии гетероциклических соединений, что связано с доступностью исходного сырья для их получения и уникальной биологической активностью, что широко применяется в фармацевтике.

Энтальпия образования – фундаментальная характеристика соединения, которая может быть использована для решения большого количества теоретических и практических задач. Термодинамические расчеты при наличие достаточных термодинамических данных позволяют определять закономерности фазовых равновесий, вычислять пределы устойчивости изучаемого соединения, определять возможность протекания химических процессов, а также подбирать оптимальные условия осуществления превращений.

Наблюдается зависимость между строением вещества и его реакционной способностью (Quantitative Structure-Activity Relationship).

Как только будут разработаны эффективные методы предсказания свойств соединений исходя из их структуры, станет возможным целенаправленный синтез веществ с заданными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Значение стандартной энтальпии образования вещества в газообразном состоянии может быть рассчитано как сумма стандартных энтальпии образования вещества в кристаллическом состоянии и энтальпии сублимации.

$$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}) = \Delta_f H_{298}(\text{тв.}) + \Delta_{\text{sub}} H_{298}$$

Энтальпия образования вещества в кристаллическом состоянии находится методом бомбовой калориметрии, а энтальпия сублимации - интегральным эффузионным методом Кнудсена.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Существует ряд теоретических аддитивных схем, позволяющих прогнозировать свойства вещества, которое находится в состоянии идеального газа при температуре 298,15 К (25 °С) и при давлении 1 атм. (101,325 кПа).

АДДИЦИОННАЯ СХЕМА ДЖОБАКА

На основе метода Линдемана, Джобаком разработана система инкрементов. Методика расчета заключается в представлении соединения в виде отдельных функциональных групп.

Среднеквадратичное отклонение энтальпии образования в газовой фазе для 20 производных фурана, полученных по методу Джобака, составляет 35,12 кДж/моль. Максимальное отклонение - 66,85 кДж/моль.

В ходе анализа полученных данных установлено, существует линейная зависимость между рассчитанной и экспериментально полученной величиной (рис.) ; выведено уравнение: $y=0,9544x+ 19,058$ ($R^2 = 0,9954$). Среднеквадратичное отклонение составляет 16,18 кДж/моль. Максимальное отклонение - 32,06 кДж/моль.

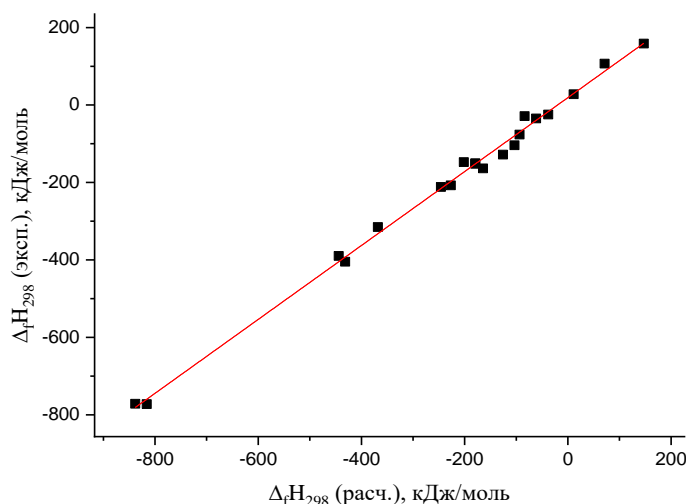


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных по методу Джобака энтальпий образования производных фурана в газовой фазе

Выведенное уравнение позволяет найти более точное значение энтальпии образования производного фурана в газовой фазе (табл. 1). Самое большое отклонение наблюдается для этил-2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)-2-фуран]-2-пропеноата, что может быть объяснено наличием орто-эффекта.

Таблица 1

Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных энтальпий образования в газовой фазе бензол производных этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата

$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}),$ эксп., кДж/моль	Метод Джобака		Метод Джобака + линейная зависимость	
	$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}),$ кДж/моль	$\Delta,$ кДж/моль	$\Delta_f H_{298}(\text{газ.}),$ кДж/моль	$\Delta,$ кДж/моль
Этил-2-циано-3-(5-фенил)-2-фуран]-2-пропеноат				
-113.4±7.5 [1]	-140.6	27.17	-115.1	1.70
Этил-2-циано-3-[5-(4-метилфенил)-2-фуран]-2-пропеноат				
-149.0±8.6 [1]	-172.7	23.68	-145.7	-3.25
Этил-2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)-2-фуран]-2-пропеноат				
-99.2±8.3 [2]	-162.8	63.60	-136.3	37.12
Этил-2-циано-3-[5-(3-нитрофенил)-2-фуран]-2-пропеноат				
-123.2±9.0 [1]	-162.8	39.60	-136.3	13.12
Этил-2-циано-3-[5-(4-нитрофенил)-2-фуран]-2-пропеноат				
-118±13 [2]	-162.8	44.80	-136.3	18.32
Этил-2-циано-3-[5-(4-метил-3-нитрофенил)-2-фуран]-2-пропеноат				
-155.3±10 [1]	-194.9	39.61	-167.0	11.66

АДДИЦИОННАЯ СХЕМА БЕНСОНА

Аддитивная схема Бенсона - один из самых распространённых методов расчета энтальпии образования органических веществ в газовой фазе. В качестве структурной единицы в методе принят атом с его первым окружением.

В отличие от метода Джобака, метод Бенсона учитывает вклад не только функциональной группы, но и ее взаимодействие с другими функциональными группами.

Энтальпия образования этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата и его бензол-производного позволила рассчитать значения парциальных вкладов для групп $C_d-(CN)(C_d)(CO)$ и $C_d-(C_d)(O)(C_b)$ соответственно. Вклады составили 158.75 кДж/моль и 59.65 кДж/моль [1].

Для предсказания энтальпии образования в газообразном состоянии можно использовать квантово-химические методы. Для расчета энтальпий образования в газообразном состоянии применялся метод гомодесмических реакций, или метод изодесмических реакций с групповым балансом. Составлялись гипотетические реакции, где сохраняется одинаковое количество связей одного типа в продуктах и реагентах, а также окружение для всех атомов в соединениях.

В ходе анализа структуры этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата можно сделать вывод, что в молекуле наблюдается наличие системы сопряжения, а также что циано-, этоксикарбонил- и 2-фенил- группы связаны с sp^2 - гибридизированными атомами углерода; все углеродные атомы в фенольном кольце sp^2 - гибридизированные. Это позволяет составить гомодесмические реакции, в которых учувствуют вещества, в которых сохраняется связывание с sp^2 -гибридизированным атомом углерода.

Подбор гомодесмических реакций для расчета стандартной энтальпии образования этил-2-циано-[3-(5-фенил)-2-фуран]-2-пропеноата проводился исходя из доступных экспериментальных данных. В качестве реагентов выбраны этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноат и соединения, содержащие в своем составе бензольное кольцо. Особое внимание уделялось соединениям, в которых бензольное кольцо связано с другим циклом. Важно подобрать такие реакции, которые учитывали процесс внутреннего вращения вокруг связи между бензойным и фурановым кольцами.

Применялся композитный квантово-химический метод G4. Результаты расчета приведены в таблице (табл. 2). Рассчитанные энтальпии образования в газообразном состоянии хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями.

Таблица 2

Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных энтальпий образования в газовой фазе

Название соединения	$\Delta_f H_{298}(\text{газ.})$ эксп., кДж/моль	$\Delta_f H_{298}(\text{газ.})$ расч., кДж/моль
этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноат	-230.0±8.5 [1]	-232.2±1.3
этил-2-циано-[3-(5-фенил)-2-фуран]-2-пропеноат	-113.4±7.5 [1]	-111.2±12.6

Библиографические ссылки

1. *Kos R., Sobechko I., Horak Y., Sergeev V., Dibrivnyi V.* Thermodynamic Characteristics of Ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoate Derivatives //Modern Organic Chemistry Research. 2017. Т. 2(2). С. 74–80. DOI: 10.22606/mocr.2017.22006.
2. *Kos, P. B.* Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)- 2-ціанакрилових кислот та їх розчинів // Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. 2017. С.153.