ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1543–1546

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547'1.186

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 2,6-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛ-*ПАРА*-БЕНЗОХИНОНА

© 2023 г. П. Е. Горюнова[a], К. И. Пашанова[b], Г. А. Новичков[a], Н. Н. Смирнова[a], А. В. Пискунов[b], А. В. Маркин[a,*]

[a] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия*

[b] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия*

**e-mail: markin@chem.unn.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.
После доработки 25.04.2023 г.
Принята к публикации 05.05.2023 г.

Впервые методом калориметрии сгорания определена энергия сгорания кристаллического 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона при температуре $T = 298.15$ K. По экспериментальным данным рассчитаны стандартные энтальпии сгорания и образования исследуемого соединения. Полученные термохимические характеристики 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона были сопоставлены с литературными данными для других производных бензохинона, изученных ранее.

Ключевые слова: бензохинон, калориметрия сгорания, энергия сгорания, энтальпия сгорания, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0044453723110092, **EDN:** VLNVBT

Хиноны широко распространены в природе в качестве пигментов и биологически активных веществ, встречающихся в различных живых организмах (бактериях, грибах, растениях и некоторых животных) [1–5].

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам хиноны и их производные играют жизненно важную роль в химической [6–8] и фармацевтической промышленности [9–12]. Данные соединения проявляют высокую биологическую активность (антиоксиданты [13, 14], коэнзим Q_{10} [15], витамины группы K [16, 17], природные антибиотики [18]) и играют значительную роль в процессах переноса электронов и фотохимических процессах [19–21].

Перспективными областями применения соединений хинонового типа являются производство красящих веществ (красителей и пигментов), а также регулирование свободнорадикальных процессов [22, 23]. Природные соединения хиноновых красителей обладают лучшей способностью к окрашиванию, стабильностью, яркостью и стойкостью по сравнению с другими альтернативными натуральными красителями [24]. Кроме того, они безопаснее для окружающей среды, чем многие используемые вещества, что делает их потенциальными заменителями синтетических аналогов [25].

Помимо вышеуказанных практических применений, в последние десятилетия интерес исследователей в области органической и координационной химии сосредоточен на синтезе новых замещенных бензохинонов, а также изучении их реакционной способности [26]. Причиной внимания к соединениям данного класса являются уникальные редокс-свойства хинонов, а также их участие в процессах переноса кислорода в живых системах [27].

Широкое практическое применение обуславливает необходимость изучения физико-химических и, в частности, термодинамических свойств хинонов и их производных. В продолжение ранее начатых исследований [28, 29], настоящая работа посвящена определению стандартных термохимических характеристик сгорания и образования кристаллического 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона при $T = 298.15$ K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца

Исследуемый 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон (рисунок 1) был синтезирован в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук ($M(C_{14}H_{20}O_2) = 220.307$ г/моль), по методике, описанной в [30]. Вещество представляет собой оранжевые/корич-

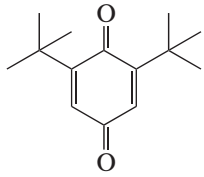


Рис. 1. Структурная формула 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона.

невые кристаллы. Спектральные характеристики вещества (ИК-, ^{1}H ЯМР-спектроскопия) соответствуют опубликованным ранее [30].

2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон перекристаллизовали из гексана для удаления примесей, а затем удаляли следовые количества растворителя в условиях пониженного давления форвакуумного насоса. Чистота поликристаллического образца была подтверждена элементным анализом и масс-спектрометрией. Спектр ЯМР показал, что данное вещество не имеет примесей. Согласно результатам элементного анализа, погрешность по группе C–H составляет не более 0.2%.

На основании приведенных исследований установлено, что содержание основного вещества было 99 мол. %.

Аппаратура и методика измерений

Энтальпию сгорания исследуемого 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона определяли в усовершенствованном калориметре с изотермической оболочкой и статической бомбой перевернутого типа марки В-08 [31]. Калибровку калориметра проводили с использованием образца эталонной бензойной кислоты марки К-2 (M = = 122.1213 г/моль, ρ = 1.320 г/см^3, $-\Delta_c U$ = 26432.4 ± ± 1.9 Дж/г). Энергетический эквивалент калориметра W = (14805 ± 5) Дж/К был определен в результате шести калибровочных экспериментов. Надежность калориметра была проверена путем сжигания тщательно высушенного образца янтарной кислоты ($-\Delta_c U$ = 12639.3 ± 8.0 Дж/г) [32].

Образец 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона помещали в самоуплотняющийся сосуд из стали – калориметрическую бомбу, снабженную двумя вентилями (для впуска кислорода и выпуска газообразных продуктов сгорания). Во всех экспериментах бомбу дважды продували кислородом (для удаления воздуха) и помещали в калориметрический сосуд (0.5×10^{-4} кг), заполненный дистиллированной водой. Сгорание проводилось в атмосфере кислорода (p = 30 атм) в присутствии дистиллированной воды (1.00 см^3) в бомбе при T = 298.15 K. Энергия поджига во всех экспериментах (при калибровке и с образцом) была постоянной (5.7 ± 0.1) Дж.

Энергии сгорания всех вспомогательных материалов были определены в условиях калориметрической бомбы в серии предварительных измерений. Полученные значения энергии сгорания хлопчатобумажной нити [$CH_{1.686}O_{0.843}$], парафина [$C_{16}H_{34}$] соответствуют определенным ранее в работе [33] и составляют $\Delta_c U_{(\text{х.н})}$ = = –(16736.0 ± 11.1) Дж/г, $\Delta_c U_{(\text{пар})}$ = –(46744 ± ± 8) Дж/г соответственно.

После калориметрических измерений бомба была тщательно промыта изнутри дистиллированной водой. Промывочную жидкость кипятили для удаления растворенного диоксида углерода. Раствор, извлеченный из бомбы в конце каждого эксперимента, титровали стандартным раствором гидроксида натрия для определения образующейся азотной кислоты. Энергия образования $\Delta_f U_{(\text{х.н})}$ = – 59.7 кДж/моль соответствует реакции [33, 34]:

$$1/2N_{2(г)} + 5/4O_2(г) + 1/2H_2O(ж) \rightarrow HNO_3(ж). \quad (1)$$

Газообразные продукты сгорания анализировали на содержание углекислого газа методом Россини [33] с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г. Содержание CO_2 равно массовой доле (0.9998 ± 0.0002) в конечных продуктах реакции. Следует отметить, что при визуальном осмотре поверхности бомбы образования сажи не наблюдалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энергия сгорания $\Delta_c U$ исследуемого 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона при T = 298.15 K рассчитывалась как средняя величина из результатов шести опытов. Расчеты проведены для следующей реакции сгорания образца:

$$C_{14}H_{20}O_2(кр.) + 18CO_2(г) \rightarrow \rightarrow 14CO_2(г) + 10H_2O(ж). \quad (2)$$

Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Для приведения энергии сгорания $\Delta_c U$ к стандартным условиям ($\Delta_c U°$) использовали поправку Уошберна [34, 35].

$$-\Delta_c U°(298.15, C_{14}H_{20}O_2, кр.) = = 7957.3 \pm 5.3 \text{ кДж/моль}.$$

На основании полученного среднего значения энергии сгорания $\Delta_c U°$, молярной массы и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, рассчитывали стандартную энтальпию сго-

Таблица 1. Результаты опытов по определению энергии сгорания кристаллического 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона при $T = 298.15$ K

Параметр	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3	Опыт № 4	Опыт № 5	Опыт № 6
m, г	0.18305	0.17916	0.17342	0.18102	0.18035	0.17804
$m_{(пар)}$, г	0.36044	0.35861	0.35885	0.35785	0.36010	0.34967
$m_{(х.н)}$, г	0.00512	0.00515	0.00495	0.00453	0.00485	0.00504
W, Дж/K	14805	14805	14805	14805	14805	14805
ΔT, K	1.59093	1.5759	1.56182	1.57737	1.58317	1.54534
$\Delta_c U$, Дж	23553.9	23331.3	23122.9	23353.1	23439.0	22878.9
$-\Delta_c U_{(пар)}$, Дж	16848.3	16762.7	16773.9	16727.2	16832.4	16344.8
$-\Delta_c U_{(х.н)}$, Дж	85.7	86.2	82.8	75.8	81.2	84.3
$-\Delta_f U_{(HNO_3)}$, Дж	9.96	8.79	9.37	9.96	11.13	10.54
$-\Delta_c U$, Дж/г	36110.0	36133.2	36078.4	36129.3	36120.3	36166.9
	$-\langle\Delta_c U\rangle = 36123.1 \pm 23.8$ Дж/г					

Обозначения: m – масса образца, $m_{(пар)}$ – масса парафина, $m_{(х.н)}$ – масса хлопчатобумажной нити, W – энергетический эквивалент калориметра, ΔT – подъем температуры в опыте с поправкой на теплообмен; $\Delta_c U$ – полная энергия сгорания, $-\Delta_c U_{(пар)}$ – поправка на энергию сгорания парафина; $-\Delta_c U_{(х.н)}$ – поправка на энергию сгорания хлопчатобумажной нити; $-\Delta_f U_{(HNO_3)}$ – поправка на энергию образования азотной кислоты; $-\Delta_c U$ – энергия сгорания 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона в условиях калориметрической бомбы.

Таблица 2. Стандартные энергии сгорания, энтальпии сгорания и энтальпии образования производных *орто*- и *пара*-бензохинона при $T = 298.15$ K

Вещества	$-\Delta_c U°$	$-\Delta_c H°$	$-\Delta_f H°$
	кДж/моль		
2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон	7957.3 ± 5.3	7967.2 ± 5.4	400.3 ± 7.0
3,5-ди-*трет*-бутил-*орто*-бензохинон [28]	7949.5 ± 6.6	7959.4 ± 6.6	408.1 ± 7.1
3,6-ди-*трет*-бутил-*орто*-бензохинон [28]	7947.5 ± 6.7	7957.4 ± 6.7	410.0 ± 7.4
пара-бензохинон [37]	2734.3 ± 2.5	2745.9 ± 2.5	186.8 ± 0.7
2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон [29]	7548.1 ± 5.1	7555.5 ± 5.2	812.0 ± 6.7

рания $\Delta_c H°$ 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона при $T = 298.15$ K.

$$-\Delta_c H°(298.15, C_{14}H_{20}O_2, кр.) = 7967.2 \pm 5.4 кДж/моль.$$

Стандартная энтальпия образования исследуемого бензохинона $\Delta_f H°$ в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ K была получена с использованием стандартных энтальпий образования газообразного углекислого газа (−393.51 ± ± 0.13 кДж/моль) и жидкой воды (−285.830 ± ± 0.042 кДж/моль) [36]

$$-\Delta_f H°(298.15, C_{14}H_{20}O_2, кр.) = 400.3 \pm 7.0 кДж/моль.$$

Полученные термохимические характеристики 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона были сопоставлены с подобными значениями для исследованных ранее производных хинонов (табл. 2).

Как видно из табл. 2, для сравниваемых 2,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона, 3,5-ди-*трет*-бутил-*орто*-бензохинона, 3,6-ди-*трет*-бутил-*орто*-бензохинона, являющихся изомерами, энтальпии образования принимают одинаковые значения в пределах допустимой погрешности [28].

Кроме того, следует отметить, что включение объемных *трет*-бутильных групп в молекулу пара-бензохинона [37] и изменение их взаимного расположения, а также введение различных функциональных групп [29] приводит к снижению значений энтальпий образования $\Delta_f H°$ исследуемых соединений.

Работа осуществлена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в

рамках ГЗ при НОЦ “Технoплатформа2035”, проект FSWR-2021-014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pereyra C.E., Dantas R.F., Ferreira S.B. et al.* // Cancer Cell Int. 2019. V. 19. P. 1. https://doi.org/10.1186/s12935-019-0925-8
2. *Campora M., Francesconi V., Schenone S. et al.* // Pharmaceuticals. 2021. V. 14. P. 1. https://doi.org/10.3390/ph14010033
3. *Bakasso S., Lamien-Meda A., Lamien C.E. et al.* // Pak. J. Biol. Sci. 2008. V. 11. P. 1429–1435. https://doi.org/10.3923/pjbs.2008.1429.1435
4. *Ma Q., Wei R., Sang Z.* // Nat. Prod. Commun. 2020. V. 15. P. 1. https://doi.org/10.1177/1934578X20902898
5. *Bringmann G., Mutanyatta-Comar J., Knauer M. et al.* // Nat. Prod. Rep. 2008. V. 25. P. 696. https://doi.org/10.1039/B803784C
6. *Jali B.R.* // Biointerface Res. Appl. Chem. 2021. V. 11. P. 11679. https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1167911699
7. *Balachandran C., Al-Dhabi N.A., Duraipandiyan V. et al.* // Biotechnol. Lett. 2021. V. 43. P. 1005. https://doi.org/10.1007/s10529-021-03089-y
8. *El-Najjar N., Gali-Muhtasib H., Ketola R.A. et al.* // Phytochem. Rev. 2011. V. 10. P. 353. https://doi.org/10.1007/s11101-011-9209-1
9. *Khan A., Tania M., Fu S. et al.*// Oncotarget. 2017. V. 8. P. 51907. https://doi.org/10.18632/oncotarget.17206
10. *Ballout F., Habli Z., Rahal O.N. et al* // Drug Discov. Today. 2018. V. 23. P. 1089–1098. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2018.01.043
11. *Ahmad A., Mishra R.K., Vyawahare A., et al.* // Saudi Pharm. J. 2019. V. 27. P. 1113–1126. https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.09.008
12. *Sahoo P.M.S., Behera S., Behura R. et al.* // Biointerface Research in Appl. Chem. 2022. V. 12. P. 3247. https://doi.org/10.33263/BRIAC123.32473258
13. *Kelso G.F., Porteous C.M., Coulter C.V. et al.* // J. Biol. Chem. 2001. V. 276. P. 4588. https://doi.org/10.1074/jbc.M009093200
14. *Xiong R., Siegel D., Ross D.* // Toxicol. Appl. Pharmacol. 2014. V. 280. P. 285. https://doi.org/10.1007/s12640-018-9953-8
15. *Olson K.R., Clear K.J., Derry P.J. et al.* // Free Radic. Biol. Med. 2022. V. 182. P. 119. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2022.02.018
16. *Chatron N., Hammed A., Benoit E. et al.* // Nutrients. 2019. V. 11. P. 1. https://doi.org/10.3390/nu11010067
17. *Stone M.D., Nelsestuen G.L.* Vitamin K: Blood Coagulation and Use in Therapy. Encyclopedia of Biological Chemistry. Elsevier. 2004. P. 394. https://doi.org/10.1016/B0-12-443710-9/00738-9
18. *Tran T., Saheba E., Arcerio A.V. et al.* // Bioorg. Med. Chem. 2004. V. 12. P. 4809–4813. https://doi.org/10.1007/s00044-016-1550-x
19. *Lobermann F., Weisheit L., Trauner D.* // Org. Lett. 2013. V.15. P. 4324. https://doi.org/10.1021/ol401787n
20. *Hielscher R., Yegres M., Voicescu M. et al.* // Biochemistry. 2013. V. 52. P. 8993. https://doi.org/10.1021/bi4009903
21. *Lu X., Altharawi A., Gut J. et al.* // Med. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 1029. https://doi.org/10.1021/ml300242v
22. *Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R.* // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 27. https://doi.org/10.1021/MA048561O
23. *Hodge P., Gautrot J.E.* // Polym. Int. 2009. V. 58. P. 261. https://doi.org/10.1002/PI.2528
24. *Riikka R.* Anthraquinones from the fungus Dermocybe sanguinea as textile dyes. University of Helsinki, Helsinski, 2002. 107 p.
25. *Dulo B., Phan K., Githaiga J.* // Waste and Biomass Valorization. 2021. V. 12. P. 12: 6339–6374. https://doi.org/10.1007/s12649-021-01443-9
26. *Ankudinov N.M., Nelyubina Yu.V., Perekalin D.S.* // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. P. 1. https://doi.org/10.1002/chem.202200195
27. *Er S., Suh C., Marshak M.P. et al.* // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 885. https://doi.org/10.1039/c4sc03030c
28. *Pashanova K.I., Abakumov G.A., Markin A.V. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 92. P. 76. https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.09.003
29. *Pashanova K.I., Goryunova P.E., Sologubov S.S. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. P. 1970. https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c01042
30. *Omura K.* // Synthesis. 1998. V. 1998. P. 1145. https://doi.org/10.1055/s-1998-2118
31. *Lebedev B., Kulagina T., Smirnova N. et al.* // Macromol. Chem. Phys. 2004. V. 205. P. 230. https://doi.org/10.1002/macp.200300039
32. *Vanderzee C.E., Månsson M., Sunner S.* // J. Chem. Thermodyn. 1972. V. 4. P. 533. https://doi.org/10.1016/0021-9614(72)90075-4
33. *Rossini F.D.* Experimental Thermochemistry. Interscience, New York, 1956. P. 75.
34. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data 1982. V. 11. Suppl. 2.
35. *Washburh E.W.* // J. Res. Natl. Bur. Standards. 1933. V. 10. P. 525.
36. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere Publishing Corp.: New York, 1989.
37. *Pilcher G., Sutton L.E.* // J. Chem. Soc. 1956. P. 2695.