

НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Р. В. Кос, І. Б. Собечко, В. П. Новіков, В. В. Сергєєв
Національний університет "Львівська політехніка"

УДК 544.33

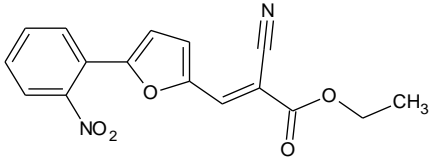
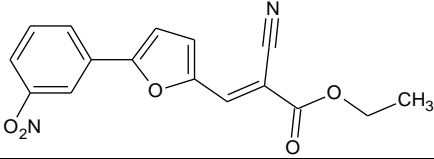
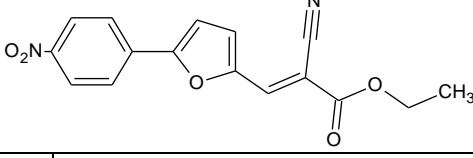
ЕНТАЛЬПІЙНО-ЕНТРОПІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗЧИНЕННЯ ТА ЗМІШУВАННЯ НІТРОПОХІДНИХ ЕТИЛОВОГО ЕСТЕРУ 2-ЦІАНО-[3-(4-ФЕНІЛ)-2-ФУРАН] АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ У ЕТИЛАЦЕТАТІ

Більшість хімічних реакцій, що знайшли застосування у хімічній, фармацевтичній та харчовій промисловості, відбуваються у розчинах. Міжмолекулярні взаємодії, що виникають між розчиненою речовиною та розчинником можуть, як прискорювати, так і сповільнювати процес хімічної взаємодії. Визначення розчинності та дослідження природи міжмолекулярних взаємодій в процесі розчинення дозволить оптимізувати процеси синтезу, очистки та застосування біологічно активних сполук у середовищі розчинника. З цієї причини, метою нашого дослідження стало експериментальне визначення термодинамічних характеристик розчинності нітрозаміщених етилових естерів 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран]акрилової кислоти, а також встановлення характеру міжмолекулярних взаємодій між розчинником та розчиненою речовиною.

Відомо [1], що гетероциклічні сполуки, похідні фурану проявляють біологічну активність. Такі речовини, використовують як вихідні реагенти для синтезу біологічно активних сполук або компонентів лікарських засобів. Тому, для дослідження розчинності у етилацетаті було обрано ряд речовин, структурні та молекулярні формули, назви та молекулярні маси, а також температури плавлення яких подані у табл. 1

Таблиця 1

Характеристика досліджуваних речовин

Молекулярна формула	Молекулярна маса, г/моль	T _{FUS} , К
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти (I)		
		
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312.277	437.0±1.0
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти (II)		
		
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312.277	487.3±1.5
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти (III)		
		
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312.277	523.8±1.5

* Температуру плавлення визначено капілярним методом

Синтез досліджуваних речовин здійснювали за методикою наведеною у роботі [2]. Для досліджень використовували зразки речовин отриманих після 4-х або 5-ти кратної перекристалізації з диметилформаміду. Будову речовин підтверджували результатами ІЧ-спектроскопії. Чистота речовин опосередковано підтверджена постійними значеннями температури початку плавлення та величинами ентальпій плавлення зразків речовин, взятих після різного ступеня перекристалізації.

Розчинником для дослідження було обрано етилацетат. Розчинник перед використанням очищали фракційною перегонкою; методом газорідної хроматографії встановлено, що вміст основного компоненту складав не менше 99.8 %, мас.

Ентальпію та ентропію розчинення нітропохідних етилових естерів 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти визначали за температурною залежністю їх розчинності у етилацетаті.

Розчинення речовин проводили в герметичній скляній посудині з тефлоною мішалкою, термометром та патрубком для відбору проб. Температуру води в термостаті підтримували з точністю ± 0.1 К. Швидкість обертання мішалки становила 50-70 об/хв. У попередніх дослідах [3] встановлено, що в етилацетаті при обраному режимі перемішування відчутні зміни розчинності зникають через 40-45 хв. У всіх наступних дослідах насичення розчинів проводили упродовж 60 хв. при постійному перемішуванні. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення, так і пониження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення, стану близького до рівноваги.

Проби розчинів відбирали серіями з 2-3 зразків і переносили в бюкси, попередньо зважені з точністю ± 0.0002 г. Після зважування бюкси відкривали, сушили до постійної маси в термошафі з температурою 343К, визначали масу сухого залишку кислоти та розраховували її мольну частку в насиченому розчині. У табл. 2 наведені маса розчинника m_1 , маса розчиненої речовини m_2 , розчинність речовин в етилацетаті у мольних частках (x_2), та температура за якої здійснювали розчинення T. В цій ж таблиці наведено рівняння $\ln x_2 = \Delta_{sol} \bar{S}_e / R - \Delta_{sol} \bar{H}_e / (R \cdot T)$, розраховані за експериментальними даними, та коефіцієнт кореляції ρ .

Термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol} \bar{H}_e$ і $\Delta_{sol} \bar{S}_e$, характеризують не тільки процес розчинення естерів, а й фазовий перехід кристалічних речовин в рідку фазу розчину. Тому, для визначення зміни ентальпії ($\Delta_{mix}H$) і ентропії ($\Delta_{mix}S$), змішування, необхідні величини ентальпії ($\Delta_{fus}H$) і ентропії ($\Delta_{fus}S$) плавлення речовини:

$$\Delta_{sol} \bar{H}_e = \Delta_{fus}H + \Delta_{mix}H \text{ та } \Delta_{sol} \bar{S}_e = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S \quad (1)$$

Ентальпії плавлення досліджуваних речовин визначали за даними диференційного термічного аналізу, отриманими на дериватографі Q-1500 D системи Paulik - Paulik – Erdey. Зразки аналізували у динамічному режимі з швидкістю нагрівання 3 К/хв. в атмосфері повітря.

Таблиця 2

Температурна залежність розчинності нітропохідних етилового естеру 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран]акрилової кислоти в етилацетаті

T, К	m_1 , g	m_2 , g	$x_2 \cdot 10^2$	T, К	m_1 , g	m_2 , g	$x_2 \cdot 10^2$
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, (I)							
312.5	0.4877	0.0114	0.6552	315.0	0.5203	0.0141	0.7588
	0.6188	0.0146	0.6613		0.548	0.0147	0.7486
	0.6050	0.0146	0.6763	317.4	0.6347	0.0186	0.8179
314.6	0.5581	0.0149	0.7476		0.5115	0.0150	0.818
	0.5870	0.0159	0.7561	0.5628	0.0165	0.8204	
	0.5761	0.0155	0.751	319.5	0.1824	0.0062	0.9423
317.1	0.6055	0.0177	0.8181		0.7276	0.0235	0.9011
	0.5529	0.0161	0.8124	0.6021	0.0195	0.9055	
	0.5536	0.0161	0.8139	322.0	0.5289	0.0192	1.0138
319.5	0.5679	0.0183	0.8986		0.6434	0.0232	1.0050
	0.6068	0.0196	0.9009	0.5260	0.0191	1.0141	
	0.5251	0.0169	0.8972	324.1	0.5923	0.0240	1.1305
305.4	0.6549	0.0117	0.4994		0.5186	0.0202	1.0871
	0.5454	0.0100	0.5121	0.5601	0.0219	1.0888	
	0.5434	0.0098	0.5037	325.7	0.5997	0.0259	1.2039
307.5	0.6672	0.0127	0.5321		0.4530	0.0195	1.2001
	0.5249	0.0102	0.5427	0.5333	0.0241	1.2565	
	0.5538	0.0106	0.5371	327.9	0.4798	0.0230	1.3317
310.0	0.6126	0.0135	0.618		0.4549	0.0216	1.3191
	0.4774	0.0104	0.6109	330.0	0.5045	0.0266	1.4659
	0.6353	0.0138	0.6092		0.4122	0.0219	1.4768
315.0	0.6527	0.0175	0.7491	0.3544	0.0185	1.4475	
$\ln x_2 = (9.02 \pm 0.31) - (4379 \pm 97) \cdot 1/T$; $\rho = 0.995$							

НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3 нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, (II)							
319.0	1.7282	0.0058	0.0946	344,3	1.5063	0.0137	0.2550
	1.6700	0.0057	0.0962		1.5097	0.0138	0.2563
	1.3708	0.0045	0.0925		346,3	1.5289	0.0156
321.0	1.6818	0.006	0.1006	1.4946		0.0153	0.2871
	1.6713	0.0062	0.1046	1.5338		0.0154	0.2816
	1.7008	0.0063	0.1044	348,0	2.0852	0.0213	0.2874
323.3	1.6499	0.0064	0.1093		1.4846	0.0159	0.3013
	1.6748	0.0066	0.1111		1.4757	0.0168	0.3192
	1.6823	0.0067	0.1122	333,0	1.4988	0.0090	0.1682
325.5	1.6642	0.0075	0.1270		1.5047	0.0091	0.1694
	1.7149	0.0077	0.1265		1.4894	0.0089	0.1674
	1.6766	0.0075	0.1261	335,0	1.5030	0.0098	0.1827
328.9	1.6402	0.0084	0.1443		1.5436	0.0098	0.1788
	1.6771	0.0086	0.1445		1.5247	0.0101	0.1865
	1.6667	0.0087	0.1471	337,0	1.4796	0.0104	0.1970
341.0	1.5372	0.0126	0.2298		1.5211	0.0109	0.2008
	1.5404	0.0125	0.2284		1.531	0.0111	0.2032
	1.4999	0.0123	0.2308	339,0	1.4652	0.0114	0.2181
344.3	1.5000	0.0134	0.2505		1.4856	0.0137	0.2208
$\ln x_2=(6.92\pm 0.26)-(4429\pm 86)*1/T; \rho = 0.997$							
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, (III)							
332.0	3.4368	0.0046	0.0377	344.7	1.6375	0.0038	0.0654
	3.2352	0.0044	0.0384		1.6792	0.0039	0.0655
	3.0679	0.0039	0.0359		1.6111	0.0039	0.0683
334.0	3.1875	0.0048	0.0420	341.5	1.6293	0.0036	0.0623
	3.3997	0.0052	0.0431		1.6313	0.0035	0.0596
	3.5607	0.0053	0.0416		1.6412	0.0034	0.0576
336.0	3.3555	0.0053	0.0445	343.2	1.6217	0.0035	0.0609
	3.4466	0.0057	0.0466		1.6353	0.0038	0.0655
	3.2780	0.0053	0.0456		1.6558	0.0039	0.0664
338.0	1.6379	0.0029	0.0499	345.0	1.6446	0.004	0.0686
	1.6471	0.0028	0.0479		1.6554	0.0039	0.0664
	1.6579	0.0029	0.0493		1.6339	0.0042	0.0725
340.0	1.6546	0.003	0.0511	347.0	1.6451	0.0042	0.0720
	1.6415	0.0032	0.0055		1.6661	0.0043	0.0719
	1.6551	0.0031	0.0528		1.6149	0.0043	0.0751
342.5	1.6360	0.0036	0.0612	349.0	1.6528	0.0048	0.0810
	1.6274	0.0035	0.0606		1.6119	0.0046	0.0805
	1.6296	0.0036	0.0623		1.6106	0.0048	0.0831
$\ln x_2=(7.86\pm 0.71)-(5227\pm 241)*1/T; \rho = 0.983$							

Для розрахунку теплот плавлення речовин використовували рівняння, яке враховує кількість теплоти, що поглинається зразком під час процесу випаровування

$$K \cdot S = Q_{fus} + Q_{vap} = m_o \cdot \Delta H_{fus} + \Delta m_{vap} \cdot \Delta H_{vap} \quad (2)$$

де: Q_{fus} і Q_{vap} – кількість теплоти (Дж), яка поглинається при плавленні чи випаровуванні зразка, відповідно; m_o – маса зразка (г), яка відповідає температурі початку його плавлення T_{fus} ; Δm_{vap} – втрата маси зразка (маса пари, г) за період, який враховували для визначення площі піку S (К·с) під кривою ДТА; K – коефіцієнт теплопередачі $K = 0.03668 - 1.13 \cdot 10^{-4}T + 2.721 \cdot 10^{-7}T^2$; $S^2 = 5.96 \cdot 10^{-8}$ (Дж/К·с) [4], $\Delta_{fus}H$ і $\Delta_{vap}H$ – питомі ентальпії плавлення та випаровування речовини (Дж/г).

В табл. 3 наведено результати визначення ентальпії плавлення досліджуваних речовин за їх температури плавлення (T_{fus})

**Ентальпії плавлення нітрозаміщених зразків етилового естеру
2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран]акрилової кислоти**

Зразок	m_0 , г	Δm_{vap} , г	S, К·с	q_{vap} , Дж	$\Delta_{\text{fus}}H$, кДж/моль
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, I					
M = 312.281 г/моль; $T_{\text{fus}}=437.0\pm 1.0\text{K}$; K = 0.03939 Дж/К·с					
1	0.2010	0.00004	574.3	0.00874	35.13
2	0.1803	0.00001	509.0	0.00232	34.72
Середнє значення 34.93 ± 0.86					
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, II					
M = 312.281 г/моль; $T_{\text{fus}}=487.3\pm 1.5\text{K}$; K = 0.04637 Дж/К·с					
1	0.1999	0.00250	802.1	0.63098	57.1
2	0.1976	0.00134	832.2	0.33932	60.4
Середнє значення: 58.7 ± 7.3					
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, III					
M = 312.281 г/моль; $T_{\text{fus}}=523.8\pm 1.5\text{K}$; K = 0.05230 Дж/К·с					
1	0.1986	0.00184	930.7	0.53022	75.7
2	0.1740	0.00151	833.2	0.43457	77.4
Середнє значення 76.6 ± 3.4					

Отримані в роботі експериментальні величини визначені при різних температурах. Так ентальпії плавлення речовин знайдені за умов проведення ДТА аналізу. Ці температури виходять за межі температурних інтервалів, у яких було проведено дослідження розчинності речовин в етилацетаті. Тому, з метою узагальнення результатів дослідження, в роботі проведено перерахунок величин $\Delta_{\text{fus}}H$ та $\Delta_{\text{fus}}S$, визначених за T_{fus} , на температуру 298К, за якої табулюється більшість термодинамічних параметрів. Результати розрахунків, проведених за модифікованими рівняннями, запропонованими у [5], наведені в табл. 4. Також у табл. 4 представлені значення термодинамічних величин змішування речовин з етилацетатом.

Таблиця 4

**Термодинамічні параметри плавлення та розчинності етилових естерів
2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти в етилацетаті за 298К**

Речовина	$\Delta_{\text{sol}}H^0$	$\Delta_{\text{mix}}H^0$	$\Delta_{\text{fus}}H^0$	$\Delta_{\text{sol}}S^0$	$\Delta_{\text{mix}}S^0$	$\Delta_{\text{fus}}S^0$
	кДж/моль			Дж/моль·К		
I	36.4±0.8	9.7±1.2	34.93±0.86	74.9±2.6	13.80±2.9	79.9±1.3
II	36.82±0.7	-4.98±0.9	58.7±7.3	57.5±2.2	-28.28±8.2	120.5±7.5
III	43.46±2.0	-8.64±4.1	76.6±3.4	65.4±5.9	-34.07±7.1	146.2±3.7

Як відомо [6], величина теплоти змішування визначається різницею енергії міжмолекулярних зв'язків, які розриваються в молекулах вихідних компонентів і утворюються при утворенні розчинів. Позитивне значення величини ентальпії змішування для речовини I в дослідженому діапазоні концентрацій і температур свідчить про те, що на руйнування міжмолекулярних зв'язків в даній речовині потрібно витратити більше енергії, ніж виділяється в результаті утворення нових міжмолекулярних зв'язків в дослідженому розчині. На відміну від речовин II-III, де внаслідок розчинення виділяється достатньо енергії для розриву наявних міжмолекулярних взаємодій, про що свідчать від'ємні значення $\Delta_{\text{mix}}H^0$

В результаті проведених досліджень для етилового естеру 2-ціано-3-[5-(нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти та її нітрозаміщених похідних встановлено характер взаємодії досліджуваних речовин з етилацетатом. Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані для прогнозування реакційної поведінки речовин у розчині, а також для оптимізації процесів очищення та розділення цих речовин.

РЕЗЮМЕ

За температурною залежністю розчинності етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти, (I), етилового естеру 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти (II), етилового естеру 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти (III), у етилацетаті розраховано парціальні ентальпії та ентропія розчинення. З врахуванням ентальпії плавлення, визначених за даними диференційно-термічного аналізу та перерахованих на 298 К, розраховано ентальпії та ентропії змішування при 298 К.

РЕЗЮМЕ

По температурной зависимости растворимости этилового эфира 2-циано-3-[5-(2-нитрофенил) - 2-фуран] акриловой кислоты, (I), этилового эфира 2-циано-3-[5-(3-нитрофенил) -2 -фуран] акриловой кислоты (II), этилового эфира 2-циано-3-[5-(4-нитрофенил) -2-фуран] акриловой кислоты (III), в этилацетате рассчитаны парциальные энтальпия и энтропия растворения. С учетом энтальпии плавления, определенных по данным дифференциально-термического анализа и перечисленных на 298 К, рассчитаны энтальпии и энтропии смешения при 298 К.

SUMMARY

For the temperature dependence of the solubility of ethyl 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furan]acrylic acid (I), 2-cyano-3-[5-(4-nitrophenyl)-2-furan]acrylic acid (II), 2-cyano-3-[5-(5-nitrophenyl)-2-furan]acrylic acid (III), in ethylacetate enthalpy and entropy of dissolution were calculated. Taking into account the enthalpy of fusion determined using the differential thermal analysis and adjusted to 298K, enthalpies and entropies of mixing at 298 K were calculated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ковтуненко В.О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему / В.О. Ковтуненко. – Київ: Перун, 1997. – 464 с.
2. Лесюк А.И. Синтез и превращения производных и аналогов α -цианокоричной кислоты / А.И. Лесюк, И.С. Федорович, Н.Д.Обушак // Журнал органической химии. – 2000. – Т.36, Вып.11. – С. 1727–1732.
3. Thermodynamic characteristics of the melting and dissolution of crystalline furan-2-carboxylic and 3-(furyl)-2-propenoic in organic solvent / I.B. Sobechko, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, Yu. I. Gorak, etc.. // Russ. J. Phys. Chem. A – 2015. – Vol. 89, No. 6. – P. 919-925.
4. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот / И.Б. Собечко, Ю.Я.Ван-Чин-Сян, В.В.Кочубей и др. // Журнал физической химии. – 2014. – Т.88, № 12. – С. 1885-1892.
5. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях / И.Б. Собечко, Р.Т. Прокоп, Ю.И. Горак и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №4. – С. 12-15.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов / Н.А. Смирнова. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.

Поступило до редакції 21.09.2016 р.

А. С. Маршалек, І. Б. Собечко, Ю. І. Горак*, В. М. Дібрівний, В. П. Новіков
Національний університет "Львівська політехніка"
***Львівський національний університет імені Івана Франка**

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРОФЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ ОКСИМУ ФУРФУРОЛУ

Дизаміщені похідні фурану знайшли широке застосування в фармацевтичній та хімічній промисловості. Зокрема, фенільні похідні оксиму фурфуролу проявляють спазмолітичні [1], судинорозширювальні [2], кардіотропні [3] та антивірусні [4] властивості. Знання термодинамічних властивостей даних сполук дозволить розраховувати енергетичні параметри хімічних процесів за їх участі та знаходити оптимальні умови їх проведення.

Структурні формули 5-(2-нітрофеніл)-фурил-2 оксиму, 5-(3-нітрофеніл)-фурил-2 оксиму та 5-(4-нітрофеніл)-фурил-2 оксиму наведені на схемі 1.

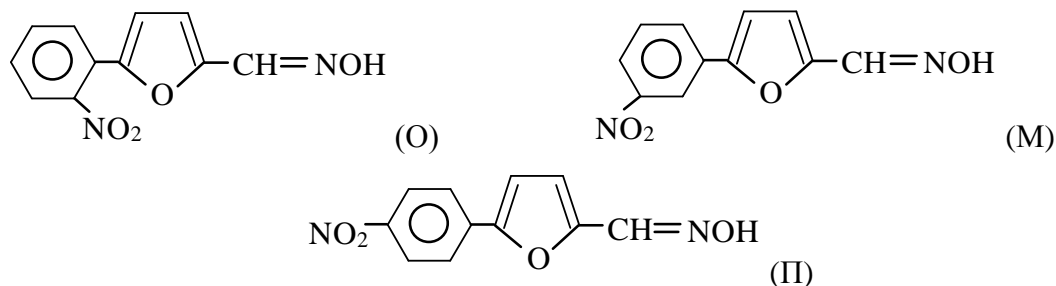


Схема 1. Структурні формули досліджених сполук

Досліджені сполуки одержані за наступною схемою: суміш 0.023 моль відповідного 5-(нітрофеніл)-2-фурил-карбальдегіду, 0.03 моль гідроксиламіну солянокислого та 2 г плавленого ацетату натрію у 20 мл етанолу кип'ятили впродовж 4 год. Після охолодження при перемішуванні в