

УДК 544.35

Р.В. Кос ^а, Ю.И. Горак ^б, И.Б. Собечко ^а, В.В. Сергеев ^а, В.В. Кочубей ^а

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И СМЕШЕНИЯ ЭТИЛ-2-ЦИАНО-3-(2-ФУРИЛ)-2-ПРОПЕНОАТА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

^а Национальный университет «Львовская политехника»

^б Львовский национальный университет имени Ивана Франко

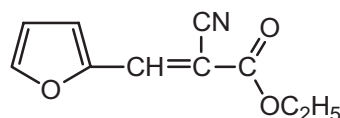
По результатам температурной зависимости растворимости этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата определены энтальпия и энтропия его растворения в ацетонитриле, бензоле, диметилкетоне, пропаноле-2, тетрагидрофуране и этилацетате. Энтальпии и энтропии смешения при 298К рассчитывали с учетом теплоты плавления, которую определяли по данным дифференциально термического анализа при температуре плавления вещества ($\Delta_{\text{fus}}H_{364,7} = 19,4 \pm 1,5$ кДж/моль) и пересчитывали на 298 К. Обосновываясь на величину энтальпии испарения, определен тип вероятных межмолекулярных взаимодействий в этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноате. Положительные значения энтальпий смешения в исследованном ряде растворителей с разной полярностью показывает присутствие прочных межмолекулярных связей в исходных веществах на разрушение которых требуется больше затрат энергии чем выделяется в результате образования новых межмолекулярных связей между растворенным веществом и растворителем.

Ключевые слова: растворимость; энтальпия и энтропия растворения, смешения, плавления; этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноат.

Этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноат (ЭЦФП) – гетероциклическое фуран производное, которое, как и другие производные фурана проявляет биологическую активность [1]. Такие вещества используют, в качестве исходных веществ при синтезе биологически активных соединений или же, как компоненты лекарственных препаратов. Большинство химических реакций используемых в химической, фармацевтической, пищевой промышленности проходит в растворах. Как известно, возникающие межмолекулярные взаимодействия между растворенным веществом и растворителем могут, как ускорять, так и замедлять процесс химического взаимодействия. Знание величины растворимости и природы межмолекулярных взаимодействий между растворенным веществом и растворителем разрешит оптимизировать процессы

синтеза и очистки веществ, реакции которых проводят в среде растворителей.

По этой причине, целью наших исследований стало экспериментально определить термодинамические характеристики растворимости ЭЦФП в органических растворителях с разной полярностью, а также установить характер межмолекулярных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом.



Экспериментальная часть

При синтезе ЭЦФП эквимольные количества фурфурола и этилового эфира цианук-

сусной кислоты растворяли в этаноле при нагревании. К полученной реакционной смеси добавляли несколько капель пиперидина, в результате чего, наблюдается образование ЭЦФП в виде осадка. Полученный осадок отфильтровывали, промывали спиртом и перекристаллизовали из смеси этанол-диметилформамид. Выход ЭЦФП составил 76%.

В исследованиях использовали образцы, полученные после 3-х и 4-х кратной перекристаллизации. Степень индивидуальности косвенно подтверждена постоянством температуры начала плавления, а также энтальпиями плавления и испарения, веществ взятых на разных ступенях очистки.

Для исследований было выбрано ряд широко использованных низкокипящих (температура кипения до 373 К) растворителей с разной диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом.

Перед использованием растворители ацетонитрил, диметилкетон, пропанол-2, этилацетат и тетрагидрофуран очищали фракционной перегонкой, а бензол – перекристаллизацией с последующей их идентификации по показателю преломления; методом газожидкостной хроматографии установлено, что содержание в них основного компонента не менее 99,9 мас.%.

Энтальпию и энтропию растворения определяли по температурной зависимости растворимости исследованного вещества в перечисленных растворителях.

Растворение вещества проводили в трехгорлой колбе оснащенной термометром и мешалкой. Поддержание постоянной температуры растворения $\pm 0,1$ град достигали, при помощи водяного термостата. Скорость перемешивания подбирали таковой, чтобы вся твердая фаза находилась во взвешенном состоянии (50 об./мин). Время растворения составляло 60 мин при постоянном перемешивании. В связи с тем, что в процессе растворения исследованного вещества образовывалась суспензия, отбор проб осуществляли после полного ее осаждения. Для подтверждения установления равновесия опыты проводили как в режиме повышения температуры, так и ее понижения; отсутствие петли гистерезиса на кривой температурной зависимости растворимости подтверждает достижение состояния, близкого к равновесному. Пробы растворов массой 0,6–0,8 г отбирали и помещали в заранее подготовленные и взвешенные бюксы, после чего их быстро закрывали и взвешивали, определяя, таким образом, массу насыщенного раствора. Затем, бюксы открывали и помещали в сушильный шкаф, где испаряли растворитель при температуре 323–333 К до постоянной массы. Массу сухого ос-

татка определяли взвешиванием бюкса с веществом после сушки. Взвешивание на всех этапах проводили на весах ВЛР-20 с точностью $\pm 0,0002$ г.

В табл. 1 приведены масса m_2 и растворимость ЭЦФП в мольных долях (x_2), в органических растворителях при температуре Т. В этой же таблице приведены коэффициенты линейного уравнения $\ln x_2 = \Delta_{sol}S/R - \Delta_{sol}H/(R \cdot T)$ полученные в результате обработки экспериментальных данных. Здесь и далее ошибки всех величин приведены к уровню значимости 0,95.

Обсуждение результатов

При анализе растворимости твердого вещества в жидкости возникает необходимость учитывать величину энтальпии плавления вещества ($\Delta_{fus}H$), которая характеризует фазовый переход твердого вещества в жидкость. В работе $\Delta_{fus}H$ ЭЦФП определяли по данным дифференциального термического анализа (ДТА). Образцы анализировали на дериватографе Q-1500 D системы Paulik – Paulik – Erdey в динамическом режиме со скоростью нагрева 3К/мин в атмосфере воздуха.

Для расчета энтальпии плавления использовали термохимическое уравнение [2], в котором учтена поправка на потерю массы образца при процессе плавления, так как (ЭЦФП), согласно полученным дериватограммам, в процессе плавления теряет около 5% вещества:

$$K \cdot S = q_{fus} + q_{vap} = m_0 \cdot \Delta_{fus}H + \Delta m_{vap} \cdot \Delta_{vap}H, \quad (1)$$

где: q_{fus} и q_{vap} – количество теплоты (Дж), которое поглощается при плавлении и испарении образца, соответственно; m_0 – масса образца (г), которая соответствует температуре начала его плавления T_{fus} ; Δm_{vap} – потеря массы образца (масса пара, г) за период, который учитывали для определения площади пика S (К·с) под кривой ДТА; K – коэффициент теплопередачи (Дж/К·с) для нашей установки определенный в [3] равен $K = 3,668 \cdot 10^{-2} - 1,128 \cdot 10^{-4}T + 2,723 \cdot 10^{-7}T^2$, $S^2 = 5,96 \cdot 10^{-7}$; $\Delta_{fus}H$ и $\Delta_{vap}H$ – удельные энтальпии плавления и испарения вещества (Дж/г) при средней температуре измерения T_m .

В табл. 2 приведены результаты определения энтальпии плавления вещества при температуре его плавления

Согласно проведенным исследованиям, энтальпию плавления ЭЦФП определяли при температуре плавления, а энтальпию и энтропию растворения в температурном интервале близком к 298 К. Поэтому, с целью обобщения полученных результатов величины энтальпии и энтропии плавления пересчитывали на 298 К по уравнениям, предложенным в [4], согласно которого $\Delta_{fus}H_{298} = 16,8 \pm 1,6$ кДж/моль; $\Delta_{fus}S_{298} =$

Таблица 1

Температурная зависимость растворимости (ЭЦФП) в органических растворителях

T, К	m ₂ , г	x ₂	T, К	m ₂ , г	x ₂	T, К	m ₂ , г	x ₂
Ацетонитрил								
265,0	0,0319	0,0201	294,7	0,1333	0,0723	299,0	0,1654	0,0904
	0,0378	0,0199	295,5	0,1150	0,0752	299,6	0,1624	0,0922
	0,0510	0,0212		0,1155	0,0752		0,1668	0,0952
268,1	0,0416	0,0203	297,0	0,1192	0,0746	300,5	0,1720	0,0937
	0,0451	0,0212		0,1456	0,0808		0,1670	0,0976
	0,0865	0,0215	0,1494	0,0804	0,1796	0,0983		
279,0	0,0665	0,0328	297,0	0,1520	0,0805	302,5	0,1810	0,1083
	0,0665	0,0340	298,0	0,1215	0,0870		0,1872	0,1081
	0,0694	0,0335		0,1432	0,0883	0,1967	0,1080	
	0,0709	0,0340	0,1446	0,0871	0,0826	0,1166		
294,7	0,1176	0,0728	299,0	0,1610	0,0873	304,4	0,2003	0,1179
	0,1327	0,0724		0,1612	0,0911		0,2280	0,1196
$\ln x_2=(10,05\pm 0,41)-(3726\pm 118)/T$								
Бензол								
277,0	0,0436	0,0317	298,5	0,1108	0,0935	305,0	0,14715	0,1280
	0,0504	0,0320	299,5	0,0892	0,1048	305,5	0,1315	0,1291
	0,0519	0,0318		0,1082	0,0971		0,14065	0,1289
293,1	0,0665	0,0647	302,2	0,1163	0,0975	309,4	0,31015	0,1312
	0,0684	0,0672		0,1271	0,1075		0,13755	0,1469
	0,1002	0,0671	0,1307	0,1082	0,1722	0,1470		
293,4	0,0719	0,0703	304,0	0,0920	0,1206	307,9	0,1768	0,1475
	0,0740	0,0705		0,1463	0,1204		0,139	0,1413
293,4	0,0755	0,0705	304,0	0,1721	0,1189	307,9	0,21295	0,1393
298,5	0,0867	0,0934	305,0	0,1371	0,1271		0,2285	0,1463
	0,0885	0,0916		0,1412	0,1290			
$\ln x_2=(11,61\pm 0,72)-(4176\pm 215)/T$								
Диметилкетон								
252,0	0,0388	0,0253	274,0	0,0621	0,0441	282,5	0,0903	0,0644
	0,0421	0,0247		0,0650	0,0430		0,1192	0,0636
258,1	0,0412	0,0277	277,0	0,0280	0,0569	290,0	0,0856	0,0832
	0,0473	0,0268	277,4	0,0604	0,0569		0,1643	0,0847
	0,0479	0,0286		0,0773	0,0545	0,1727	0,0847	
258,5	0,0466	0,0322	277,5	0,0782	0,0559	290,5	0,0893	0,0924
	0,0494	0,0324		0,1081	0,0549		0,1359	0,0909
	0,0665	0,0322	0,0796	0,0579	0,1662	0,0931		
261,0	0,0422	0,0295	277,5	0,0976	0,0568	294,0	0,1626	0,1011
	0,0462	0,0293		0,1024	0,0585		0,1837	0,1067
	0,0482	0,0303	277,7	0,0805	0,0590	301,0	0,2119	0,1082
	0,0353	0,0313		0,0998	0,0583		0,1473	0,0892
264,1	0,0472	0,0313	279,5	0,1007	0,0585	305,6	0,1676	0,0971
	0,0589	0,0390		0,0779	0,0566		0,1403	0,1097
	0,0593	0,0387	0,0842	0,0564	0,1578	0,1066		
267,5	0,0601	0,0406	282,5	0,0623	0,0635		0,1910	0,1105
$\ln x_2=(5,67\pm 0,50)-(2374\pm 138)/T$								

Таблица 2

Энтальпия плавления (ЭЦФП)

Образец	m ₀ , г	Δm _{вар} , г	S, К·с	Q _{вар} , Дж	Δ _{fus} H, кДж/моль
1	0,2027	0,0105	800,2	4,13	20,1
2	0,1998	0,0101	742,6	3,99	18,7
Среднее значение: 19,4±1,5 при T _{fus} =364,7±0,5 К					

Энтальпии растворения и смешения этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата в органических растворителях

Продолжение таблицы 1

Т, К	m ₂ , г	x ₂	Т, К	m ₂ , г	x ₂	Т, К	m ₂ , г	x ₂
Пропанол-2								
278,2	0,0044	0,0019	291,0	0,0104	0,0051	307,6	0,0244	0,0150
	0,0047	0,0019	297,6	0,0066	0,0064		0,0271	0,0150
	0,0055	0,0019		0,0110	0,0068	307,7	0,0368	0,0156
279,5	0,0043	0,0026	298,5	0,0096	0,0069		0,0471	0,0156
	0,0048	0,0021		0,0145	0,0074	0,0069	0,0132	
285,0	0,0052	0,0029	300,0	0,0136	0,0100	309,0	0,0143	0,0137
	0,0054	0,0033	303,6	0,0167	0,0116		0,0193	0,0140
288,1	0,0049	0,0038		303,6	0,0193	0,0120	323,2	0,0976
	0,0097	0,0037	0,0208		0,0121	0,1141		0,0433
	0,0111	0,0041	305,0	0,0159	0,0114	0,1314		0,0436
289,5	0,0070	0,0052	305,0	0,0167	0,0115	329,6	0,0425	0,0554
	0,0097	0,0052		0,0326	0,0137		0,0679	0,0573
291,0	0,0027	0,0052	307,6	0,0241	0,0145		0,0735	0,0573
$\ln x_2 = (15,29 \pm 0,74) - (5999 \pm 222)/T$								
Тетрагидрофуран								
273,0	0,0575	0,0599	282,0	0,0991	0,0770	294,3	0,0599	0,1324
	0,0792	0,0603		0,1043	0,0768		0,1178	0,1305
	0,0990	0,0598	284,9	0,0804	0,0892		0,1204	0,1278
277,1	0,0706	0,0653		0,1147	0,0876	294,5	0,14815	0,1261
	0,0824	0,0661	0,1461	0,0880	0,15305		0,1274	
278,0	0,0882	0,0732	287,0	0,1039	0,0997	297,5	0,15615	0,1286
	0,0954	0,0727		0,1298	0,0990		0,1481	0,1431
	0,0978	0,0729	294,0	0,1247	0,1256		0,1589	0,1447
282,0	0,0876	0,0767		0,1771	0,1247	0,1665	0,1405	
$\ln x_2 = (7,99 \pm 0,44) - (2958 \pm 126)/T$								
Этилацетат								
296,1	0,0608	0,0942	300,5	0,1242	0,1120	306,9	0,1483	0,1407
	0,1144	0,0931	301,1	0,1036	0,1138		0,1504	0,1394
	0,1287	0,0930		0,1229	0,1133		0,1541	0,1407
297,0	0,0996	0,0952	302,5	0,1304	0,1240	308,2	0,1531	0,1497
	0,1044	0,0966		0,1550	0,1156		0,1552	0,1530
297,5	0,0973	0,0980		304,2	0,1776	0,1153	0,1601	0,1529
	0,1033	0,0985	0,1238		0,1286	309,0	0,1549	0,1572
	0,1050	0,0979	0,1387	0,1305	0,1570		0,1566	
298,5	0,1068	0,1023	305,5	0,1441	0,1276	310,5	0,1649	0,1584
	0,1099	0,1035		0,1190	0,1325		0,1604	0,1641
298,9	0,1075	0,1045		0,1429	0,1327		0,1682	0,1649
	0,1103	0,1048	0,1469	0,1332	0,1757	0,1647		
	0,1115	0,1055	306,6	0,1312	0,1395	313,0	0,1782	0,1799
300,5	0,1206	0,1131		0,1442	0,1393		0,1796	0,1802
	0,1238	0,1138	0,1612	0,1394	0,1828		0,1812	
$\ln x_2 = (9,86 \pm 0,29) - (3625 \pm 89)/T$								

Таблица 3

Термодинамические параметры растворимости ЭЦФП в органических растворителях при температуре 298 К

Растворитель	x ₂₍₂₉₈₎ , мол. %	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$
		кДж/моль		Дж/моль·К	
Ацетонитрил	8,63±0,20	28,8±1,0	12,0±1,9	83,6±3,4	38,4±4,0
Бензол	9,16±0,21	34,7±1,8	17,9±2,4	96,5±6,0	51,3±6,3
Диметилкетон	9,73±0,19	19,7±1,1	2,9±1,9	47,1±4,1	1,9±4,6
изо-Пропанол	0,71±0,02	49,9±1,8	33,1±2,4	127,1±6,2	81,9±6,5
Тетрагидрофуран	15,8±1,2	24,6±1,0	7,8±1,9	64,4±3,7	19,2±4,2
Этилацетат	10,31±0,12	30,14±0,74	13,3±1,8	82,0±2,4	36,8±3,2

$=45,2 \pm 4,9$ Дж/моль·К.

В табл. 3 приведены термодинамические параметры растворимости ЭЦФП в органических растворителях при температуре 298 К; где: $X_{2(298)}$ — мольная доля растворенного вещества при 298 К; $\Delta_{\text{sol}}H$ и $\Delta_{\text{sol}}S$ величины энтальпии и энтропии растворимости, которые включают энтальпию $\Delta_{\text{mix}}H^0$ и энтропии $\Delta_{\text{mix}}S^0$ смешения компонентов (процесс образования раствора), а также фазовый переход кристаллического вещества в жидкую фазу раствора. $\Delta_{\text{sol}}H^0 = \Delta_{\text{mix}}H^0 + \Delta_{\text{fus}}H^0$ и $\Delta_{\text{sol}}S^0 = \Delta_{\text{mix}}S^0 + \Delta_{\text{fus}}S^0$.

Для определения характера энергии межмолекулярных взаимодействий, нам кажется возможным использовать предположение, что межмолекулярные взаимодействия в алканах обеспечиваются сугубо дисперсионными силами. Так энтальпия испарения гипотетического алкана одинакового по молекулярной массе с ЭЦФП составляет 68,8 кДж/моль, а энтальпия испарения ЭЦФП определенная нами эффузионным и дериватографическим методом и пересчитанная на 298 К составила 94–96 кДж/моль что демонстрирует, вероятнее всего наличие диполь-дипольных взаимодействий.

Как известно [5], величина теплоты смешения определяется разностью энергии межмолекулярных связей, которые разрываются в молекулах исходных компонентов и образуются при образовании растворов. Положительные значения величин энтальпий смешения для всех исследованных систем в исследованном диапазоне концентраций и температур свидетельствуют о том, что на разрушение межмолекулярных связей в индивидуальных веществах требуются больше затрат энергии, чем выделяется в результате образования новых межмолекулярных связей в исследованных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковтуненко В.О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. — К: Перун, 1997. — 464 с.
2. Энтальпии плавления фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот / Кочубей В.В., Собечко И.Б., Величковская Н.И., и др. // Термический анализ и калориметрия в России: Труды XIV Междунар. конф. по (RTAC-2013), 23–28 сентября 2013 г., Санкт-Петербург. — 2013. — С.312.
3. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот / Собечко И.Б., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В. и др. // Журн. физ. химии. — 2014. — Т.88. — № 12. — С.1885–1892.

4. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях / Собечко И.Б., Прокоп Р.Т., Горак Ю.И. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 4. — С.12–19.

5. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. — Л.: Химия, 1987. — 336 с.

Поступила в редакцию 25.02.2015

ENTHALPIES OF DISSOLUTION AND MIXING OF ETHYL-2-CYANO-3-(2-FURYL)-2-PROPENOATE IN ORGANIC SOLVENTS

R.V. Kos^a, Yu.I. Horak^b, I.B. Sobechko^a, V.V. Sergeev^a, V.V. Kochubey^a

^a Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

^b Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

Based on the temperature dependence of the solubility of ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate, the enthalpy and entropy of its dissolution were determined in acetonitrile, benzene, dimethylketone, propanol-2, tetrahydrofuran and ethyl acetate. The heat of fusion was determined on the ground of the results of differential thermal analysis at the melting point of the substance ($D_{\text{fus}}H_{364,7} = 19,4 \pm 1,5$ kJ/mol) and then recalculated to 298 K. The obtained value of the heat of fusion allowed calculating the enthalpy and entropy of mixing at 298 K. Based on the value of the vaporization enthalpy, the type of possible intermolecular interactions in ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate was defined. The positive values of enthalpy of mixing in investigated solvents with different polarities indicate strong intermolecular bonds in the original substance. The destruction of these strong intermolecular bonds demands more energy than is released during the formation of new intermolecular bonds between solute and solvent.

Keywords: solubility; enthalpy and entropy of dissolution; mixing; melting; ethyl 2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate.

1. Kovtunenکو V.O., Likars'ki zasoby z diyeyu na tsestralnu nervovu systemu [Drugs with the influence on central nerve system]. Perun, Kyiv, 1997. 464 p. (in Ukrainian).

REFERENCES

2. Kochubey V.V., Sobechko I.B., Velychivska N.I., Entalpiyi plavleniya furan-2-karbonovoi i 3-(2-furyl)-2-propenovoi kislot [Enthalpies of melting of furane-2-carboxylic and 3-(2-furyl)-2-propionic acids]. *Proceedings of the XIV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia*. Russia, Saint-Petersburg, 2013, p. 312. (in Russian).
3. Sobechko I.B., Van-Chin-Syan Yu.Ya., Kochubey V.V. Termodinamicheskiye svoystva furan-2-karbonovoi i 3-(2-furyl)-2-propenovoi kislot [Thermodynamic properties of furane-2-carboxylic and 3-(2-furyl)-2-propionic acids]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 2014, vol. 88, no. 12, pp. 1885–1892. (in Russian).
4. Sobechko I.B., Prokop R.T., Horak Yu.I. Termodinamicheskiye kharakteristiki rastvoreniia 1-metil-2-pirrolkarbonovoi kisloty v organicheskikh rastvoritelakh [Thermodynamic properties of the dissolution of 1-methyl-2-pyrrol carboxylic acid in organic solvents]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 4, pp. 12–19. (in Russian).
5. Smirnova N.A., *Molekuliarnye teorii rastvorov* [Molecular theories of solutions]. Khimiya, Leningrad, 1987. 336 p. (in Russian).