

РАСТВОРИМОСТЬ И ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ 5-(2-НИТРОФЕНИЛ)-ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА, 5-(2-НИТРОФЕНИЛ)-ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ И 3-[5-(2-НИТРОФЕНИЛ)-ФУРАН-2-]ПРОПЕНОВОЙ КИСЛОТ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Национальный университет «Львовская политехника»

По температурной зависимости растворимости 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида, 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновой и 3-[5-(2-нитрофенил)-фуран-2-]пропеновой кислот в ацетонитриле, диметилкетоне, пропанол-2, этилацетате рассчитаны энтальпии и энтропии их растворения. С учетом энтальпий плавления рассчитаны энтальпии и энтропии смешения исследованных веществ при 298 К. Проведен анализ влияния межмолекулярных взаимодействий в исследованных растворах на растворимость исследованных веществ и их энтальпии смешения. Показано, что в 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегиде вклад в энергию межмолекулярных взаимодействия дисперсионной составляющей превышает 90%. Кислоты 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновая и 3-[5-(2-нитрофенил)-фуран-2-]пропеновая в жидком состоянии существуют в виде димеров, связанными двумя водородными связями $E_H \approx 45 \pm 5$ кДж, которые разрушаются при испарении ($T > 450$ К). При их растворении ($T < 330$ К) в исследованных растворителях димеры сохраняются, существенно уменьшая полярность молекул и способность их участия во межмолекулярном взаимодействии с молекулами растворителя, чем и объяснены некоторые аномалии, зафиксированные в экспериментальной части работы.

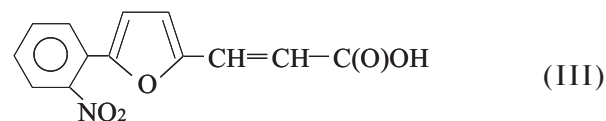
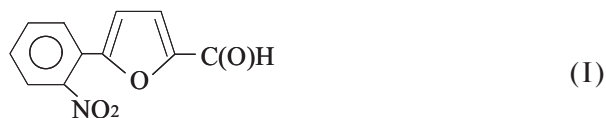
Ключевые слова: растворимость; энтальпия; энтропия; растворение; смешивание; плавление; 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегид; 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновая кислота; 3-[5-(2-нитрофенил)-фуран-2-]пропеновая кислота.

Арилфурановые соединения проявляют биологическую активность (антимикробную, противосудорожную, противотуберкулезную, противоопухолевую), благодаря которой их применяют при получении лекарственных препаратов [1]. Синтез, очистку соединений, как правило, проводят в жидкой среде с использованием различных растворителей. Отсутствие сведений о растворимости функциональных нитропроизводных арилфурановых соединений в органических растворителях усложняет условия их использования.

Кроме того, анализ термодинамики растворения веществ в растворителях дает возможность установить характер межмолекулярного взаимодействия между молекулами в растворе, которые определенным образом влияют на реакционную способность компонентов.

Целью настоящей работы было исследование температурной зависимости растворимости и определение термодинамических характеристик растворения кристаллических 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида (I), 5-(2-нитрофе-

нил)-фуран-2-карбоновой кислоты (II) и 3-[5-(2-нитрофенил)-фуран-2-]пропеновой кислоты (III) в органических растворителях различной полярности.



В исследованиях использовали вещества, которые получали [2] взаимодействием орто-

Растворимость и характеристики растворения 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида, 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновой и 3-[5-(2-нитрофенил)-фуран-2-]пропеновой кислот в органических растворителях

нитроанилина в присутствии двухвалентного хлорида меди и диметилкетона с фурфуролом (I) или с фуран-2-карбоновой кислотой (II). Соединение (III) получали взаимодействием вещества (I) с малоновой кислотой в присутствии пиридина. Полученные кристаллические вещества очищали многократной перекристаллизацией из раствора диметилформамида с этанолом. В работе использовали образцы № 1 и 2, после 3-х и 4-х кратной перекристаллизации, соответственно. Степень индивидуальности исследованных веществ косвенно подтвержден постоянством температуры начала плавления образцов, взятых на разных ступенях их очистки.

Органические растворители, использованные в работе, дополнительно очищали фракционной перегонкой с последующей идентификацией их по показателю преломления n_D^{20} (ацетонитрил – 1,3441, диметилкетон – 1,3595, пропанол-2 – 1,3780, этилацетат – 1,3725); методом газожидкостной хроматографии установлено наличие в них не более 0,1 мас.% примесей.

Растворение исследуемых соединений проводили в герметичном стеклянном сосуде с тefлоновой мешалкой и термометром. Температуру воды в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,1$ К, скорость вращения мешалки составляла 50 об./мин. Для подтверждения установления равновесия опыты проводили как в режиме повышения температуры, так и в режиме ее понижения; отсутствие петли гистерезиса на кривой температурной зависимости растворимости подтверждает достижение состояния, близкого к равновесию. Из насыщенных растворов отби-

рали пробы (~0,7 г), удаляли растворитель и гравиметрическим методом определяли массу растворенного вещества и его мольную долю (x_2) в растворе.

В табл. 1 приведены коэффициенты линейного уравнения $\ln x_2 = A - B/T$ температурной зависимости растворимости веществ; температурный интервал ($T_1 - T_2$) в котором проводили исследования; интервал концентраций насыщенных растворов выраженный в мольных долях; (n) – количество экспериментальных точек; коэффициенты корреляции (R), полученный в результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Здесь и далее погрешности величин представлены среднеквадратичным отклонением.

Величины энтальпий плавления ($\Delta_{\text{fus}}H$) исследованных веществ, знание которых необходимо при интерпретации термодинамических характеристик процесса растворения кристаллических органических веществ определяли экспериментально методом дифференциально термического анализа на дериватографе Q-1500 D. Рассчитанные по данным ДТА значения температур T_{fus} (К) и энтальпий $\Delta_{\text{fus}}H$ (кДж/моль) плавления исследованных веществ I – III составили соответственно: $368,3 \pm 1,0$ и $33,39 \pm 0,70$; $491,6 \pm 1,0$ и $33,59 \pm 0,22$; $447,6 \pm 0,5$ и $25,00 \pm 0,66$. Изменение энтропии при равновесном процессе плавления определяли как $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H / T_{\text{fus}}$

Полученные в работе термодинамические характеристики относятся к разным температурам, которые обусловлены условиями проведения эксперимента. Так средняя температура интервала, в котором исследовали раствори-

Таблица 1

Коэффициенты уравнения температурной зависимости растворимости исследованных веществ в органических растворителях

Вещество	Интервал		n	A	B, K	R
	Температурный, K	Концентраций				
Ацетонитрил						
I	276,0–322,1	0,0160–0,1204	39	10,88±0,22	4155±65	0,991
II	300,9–321,8	0,0015–0,0032	36	3,26±0,39	2926±118	0,944
III	279,3–322,6	0,0014–0,0065	38	4,28±0,15	3014±44	0,992
Диметилкетон						
I	275,6–318,0	0,0275–0,1598	31	9,27±0,22	3560±67	0,999
II	294,4–321,8	0,0078–0,0144	42	3,26±0,37	2388±113	0,914
III	278,6–322,5	0,0143–0,0399	42	3,36±0,15	2130±45	0,992
изо-Пропанол						
I	295,8–327,0	0,0011–0,0096	32	15,95±0,35	6732±111	0,992
II	303,7–334,6	0,0019–0,0105	48	10,71±0,53	5129±169	0,956
III	299,3–327,0	0,0024–0,0098	40	10,16±0,33	4857±101	0,984
Этилацетат						
I	275,5–318,4	0,0154–0,0821	36	7,83±0,19	3317±58	0,998
II	305,5–330,0	0,0039–0,0079	42	3,60±0,50	2789±160	0,887
III	297,5–329,9	0,0085–0,0194	40	2,82±0,17	2254±53	0,978

мость, изменялась от 297 до 319 К а энтальпии плавления веществ измерены при температуре их плавления. Для возможности совместного обсуждения полученных результатов провели их пересчет на 298 К. В связи с отсутствием данных о теплоемкости исследованных соединений, использован ранее предложенный приближенный метод [3], согласно которому уравнения для пересчета приобретают вид:

$$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}_{298} = \Delta_{\text{fus}}H^{\circ}_{T_{\text{fus}}} \cdot \frac{0,35 \cdot T_{\text{fus}} + 298}{1,35 \cdot T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}_{298} = \Delta_{\text{fus}}S^{\circ}_{T_{\text{fus}}} \cdot \frac{1,35 - \ln \frac{T_{\text{fus}}}{298}}{1,35}$$

Пересчет $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ (кДж/моль) и $\Delta_{\text{fus}}S^{\circ}$ (Дж/мольК) веществ (I–III) на 298 К дал результат $28,67 \pm 0,81$ и $76,5 \pm 2,5$; $23,79 \pm 0,23$ и $42,5 \pm 2,7$; $15,50 \pm 0,77$ и $39,0 \pm 1,6$, соответственно.

Растворимость веществ при 298, стандартные изменения энтальпии и энтропии их растворения рассчитанные с использованием коэффициентов линейного уравнения приведенных в табл. 1 $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ} = R \cdot B$ и $\Delta_{\text{sol}}S^{\circ} = R \cdot A$, а также изменения термодинамических параметров при изотермическом смешении компонентов, находящихся в жидком состоянии, рассчитанные с учетом энтальпии и энтропии плавления веществ $\Delta_{\text{mix}}H^{\circ} = \Delta_{\text{sol}}H^{\circ} - \Delta_{\text{fus}}H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{mix}}S^{\circ} = \Delta_{\text{sol}}S^{\circ} - \Delta_{\text{fus}}S^{\circ}$ представ-

лены в табл. 2

Интересно обратить внимание на существование прямолинейной зависимости при 298 К между энтальпией и энтропией растворения исследованных веществ в использованном ряду растворителей с разной полярностью, иллюстрируя тем самым существование “компенсационного эффекта” в исследованных системах.

$$(I) \Delta_{\text{mix}}H^{\circ} = 0,438 \cdot \Delta_{\text{mix}}S^{\circ} + 1,76 \text{ (кДж/моль); } R = 0,979$$

$$(II) \Delta_{\text{mix}}H^{\circ} = 0,285 \cdot \Delta_{\text{mix}}S^{\circ} + 5,44 \text{ (кДж/моль); } R = 0,940$$

$$(III) \Delta_{\text{mix}}H^{\circ} = 0,365 \cdot \Delta_{\text{mix}}S^{\circ} + 8,57 \text{ (кДж/моль); } R = 0,967$$

Величина и знак теплоты смешения определяется разностью энергии межмолекулярных связей, которые разрываются в исходных компонентах и образуются при образовании растворов.

При анализе характера межмолекулярных взаимодействий в исследованных растворах исходили из таких соображений. Процесс испарения жидких веществ (без образования димеров в газовой фазе) сопровождается разрушением всех межмолекулярных связей, которые обусловлены дисперсионными ($E_{\text{дисп}}$) и диполь-дипольными ($E_{\text{дип}}$) взаимодействиями, водородными связями (E_{H}). Известно, что в жидких алканах межмолекулярные взаимодействия реализуются исключительно дисперсионными силами. В таком случае разница между энтальпией испарения исследуемого соединения и алкана с одинаковой молекулярной массой дает суму энер-

Таблица 2

Растворимость и термодинамические функции растворимости исследуемых веществ при 298 К в органических растворителях

Соединение	$N_2 \cdot 10^3$	$\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$	$\Delta_{\text{mix}}H^{\circ}$	$\Delta_{\text{sol}}S^{\circ}$	$\Delta_{\text{mix}}S^{\circ}$
		кДж/моль растворенного вещества		Дж/мольК растворенного вещества	
Ацетонитрил					
I	46,7±2,7	34,54±0,54	5,9±1,3	90,4±1,8	13,9±4,3
II	1,42±0,22	24,33±0,98	0,54±1,2	27,1±3,2	-15,4±5,9
III	2,93±0,15	25,06±0,37	9,6±1,1	35,6±1,2	-3,4±2,8
Диметилкетон					
I	68,8±8,0	29,60±0,56	0,9±1,4	77,1±1,8	0,6±4,3
II	8,6±1,4	19,85±0,94	-3,9±1,2	27,1±3,2	-15,4±5,9
III	22,7±1,5	17,71±0,37	2,2±1,1	27,9±1,2	-11,1±2,8
2-Пропанол					
I	1,31±0,10	55,97±0,92	27,3±1,7	132,6±2,9	56,1±5,4
II	1,50±0,15	42,6±1,4	18,8±1,6	89,0±4,4	46,5±7,1
III	2,16±0,12	40,38±0,84	24,9±1,6	84,5±2,7	45,5±4,3
Этилацетат					
I	36,8±3,1	27,58±0,48	-1,1±1,3	65,1±1,6	-11,4±4,1
II	3,15±0,62	23,2±1,3	-0,6±1,5	29,9±4,2	-12,6±6,9
III	8,71±0,70	18,74±0,44	3,2±1,2	23,4±1,4	-15,6±3,0

Энтальпии испарения исследованных веществ и энергии межмолекулярных взаимодействий при 298 К (кДж/моль)

Молек. масса, г/моль	Исследованное соединение	$\Delta_{\text{вар}}H^0$	Гипотетический алкан $\Delta_{\text{вар}}H = E_{\text{дисперс}}$	$E_{\text{дип}} + E_{\text{H}}$
41,05	Ацетонитрил	33,45±0,21 [5]	15,5±1,8	17,9±2,0
58,07	Диметилкетон	30,5±1,5 [6]	24,4±3,2	6,1±4,7
60,06	Пропанол-2	45,0±2,0 [7]	23,0±3,7	22,0±5,7
88,10	Этилацетат	35,1±2,0 [8]	32,1±3,7	3,0±5,7
217,2	I	84,47±0,44	77,9±3,0	6,6±3,4
235,2	II	134,8±3,2	83,5±3,5	51,3±6,7
259,2	III	134,2±1,8	92,7±3,2	41,5±5,0

гий диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей в этом соединении. Алканов с одинаковой с исследованными веществами молекулярной массой не существует. Принимая во внимание монотонный (± 1 кДж/моль) характер изменения термодинамических свойств соединений в гомологическом ряду [4] рассчитаны энтальпии испарения алканов с такой же молекулярной массой, как и у исследованных веществ. Энтальпии испарения растворителей взяты из надежных источников, а исследованных веществ определены с использованием выше упомянутого метода ДТА представлены в табл. 3.

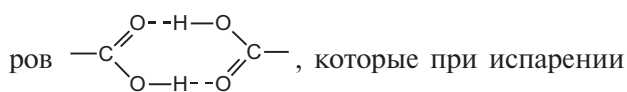
В табл. 3. представлены результаты термодинамического анализа баланса энергий межмолекулярных связей, участников образования исследованных растворов. Следует обратить внимание, что значение $E_{\text{дип}} + E_{\text{H}}$ для ацетонитрила полностью относятся к диполь-дипольному взаимодействию, а для пропанола-2 в основном к водородной связи $\text{—O—H}\cdots\text{O—}$.

При поверхностном сопоставительном анализе сведений, представленных в табл. 2 и 3 появились два сопонятия:

1. Сума энергий диполь-дипольного взаимодействия и водородной связи в исследованных кислотах II и III (табл. 3) в два раза превышает таковую для одинарной водородной связи $\text{=O}\cdots\text{H—O—}$ (25–30 кДж/моль) [9–11].

2. Растворимость кислот II и III (табл. 2) в наиболее полярном растворителе (из числа исследованных) существенно меньше чем в менее полярных, чем нарушает неписаное правило “подобное растворяется в подобном”.

Обе эти аномалии вполне объяснимы, если принять, что индивидуальные кислоты II и III в жидком состоянии существуют в форме димеров



разрушаются, увеличивая, при этом энтальпию испарения кислот и находятся в газовой фазе в мономерной форме.

В растворах кислоты II и III при температуре исследования сохраняют димерную форму, существенно уменьшая полярность своих молекул, не давая возможности карбоксильным группам проявить себя в межмолекулярных взаимодействиях с молекулами растворителей. Этим и вызвана малая их растворимость в пропаноле-2.

Благодарности: с.н.с., к.х.н. Гораку Ю.И. за синтез исследованных веществ; доц. Кочубей В.В. за проведение экспериментов по ДТА; проф Ван-Чин-Сяну Ю.Я. за участие в обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковтуненко В.О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. – К.: Перун, 1997. – 464 с.
2. Пономарев А.А. Синтезы и реакции фурановых веществ. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1960. – 67 с.
3. 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.
4. Стал Д., Вестрам Д., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 944 с.
5. An X., Mansson M. Enthalpies of combustion and formation of acetone // *J. Chem. Thermodyn.* – 1983. – Vol.15. – P.287-293.
6. Chickos J.S., Acree W.E. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds 1880-2002 // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2003. – Vol.32. – № 2. – P.519-878
7. Polak J., Benson G.C. Enthalpies of vaporization of some aliphatic alcohols // *J. Chem. Thermodyn.* – 1971. – № 3. – P.235-242.
8. Wiberg K.B., Crocker L.S., Morgan K.M. Thermochemical studies of carbonyl compounds. 5. Enthalpies of reduction of carbonyl groups // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – Vol.113. – P.3447-3450.
9. Лебедев Ю.А. Мирошниченко Е.А. Термохимия паробразования органических веществ. – М.: Наука, 1981. – 216 с.

10. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.
11. Пиментал Дж., Мак-Клелан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964. – 462 с.

Поступила в редакцию 09.10.2014

SOLUBILITY AND SOLUTION CHARACTERISTICS OF 5-(2-NITROPHENYL)-FURANE-2-CARBALDEHYDE, 5-(2-NITROPHENYL)-FURANE-2-CARBOXYLIC AND 3-[5-(2-NITROPHENYL)-FURANE-2-PROPIONIC ACIDS IN THE ORGANIC SOLVENTS

I.B. Sobechko

Lviv National Polytechnic University, Lviv, Ukraine

The values of enthalpies and dissolution entropies of 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde, 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic and 3-[5-(2-nitrophenyl)-furan-2-propionic acids in acetonitrile, bimethylketone, propanol-2, ethyl acetate are determined based on the temperature dependence of solubility. The entropies and enthalpies of mixing of the compounds at 298 K are calculated using the enthalpies of melting. The analysis of the influence of intermolecular interactions in the solutions on the solubility of the compounds and their enthalpies of mixing is conducted. It is shown that in 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde the contribution in the energy of intermolecular interactions of the dispersed component is more than 90%. The 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic and 3-[5-(2-nitrophenyl)-furan-2-propionic acids in the liquid state exist in the form of dimers linked by two hydrogenous bonds (with $E_H \approx 45 \pm 5$ kJ), these dimers being destroyed during the vaporization ($T > 450$ K). During their solving ($T < 330$ K) in the investigated solvents, the dimers are stable, they significantly reduce the polarity of the molecules and their ability to participate in the intermolecular interactions with the molecules of the solvent. This explains some anomalies established in the experimental part of the work.

Keywords: solubility; enthalpy; entropy; dissolution; mixing; melting; 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde; 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic acid; 3-[5-(2-nitrophenyl)-furan-2-propionic acid.

REFERENCES

1. Kovtunenکو V.O., *Likarski zasoby z diyeyu na tseutralnu nervovu systemu* [Drugs with the influence on central nerve system]. Perun, Kyiv, 1997. 464 p. (in Ukrainian).
2. Ponomariov A.A., *Syntezy i reaktsii furanovykh veshchestv* [Syntheses and reactions of the furan compounds]. Saratov University Publishing, Saratov, 1960. 67 p. (in Russian).
3. Sobechko I.B., Prokop R.T., Horak Yu.I. Thermodynamicheskiye kharakteristiki rastvoreniia 1-metil-2-pirrolkarbonovoi kisloti v organicheskikh rastvoritel'akh [Thermodynamic properties of the dissolution of 1-metyl-2-pirrol carboxylic acid in organic solvents]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 4, pp. 12-19. (in Russian).
4. Stal D., Vestram D., Zinke H., *Khimicheskaya termodinamika organicheskikh soyedinenii* [Chemical thermodynamics of organic compounds]. Mir, Moscow, 1971. 944 p. (in Russian).
5. An X., Mansson M. *Enthalpies of combustion and formation of acetonitrile*. *J. Chem. Thermodyn.*, 1983, vol. 15, pp. 287-293.
6. Chickos J.S., Acree W.E. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds 1880-2002. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2003. vol. 32, no. 2, pp. 519-878.
7. Polak J., Benson G.C. *Enthalpies of vaporization of some aliphatic alcohols*. *J. Chem. Thermodyn.*, 1971, no. 3, pp. 235-242.
8. Wiberg K.B., Crocker L.S., Morgan K.M. *Thermochemical studies of carbonyl compounds. 5. Enthalpies of reduction of carbonyl groups*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, pp. 3447-3450.
9. Lebedev Ju.A., Miroshnichenko E.A., *Termokhimiya paroobrazovaniya organicheskikh veshchestv* [Thermochemistry of vaporization of organic compounds]. Nauka, Moscow, 1981. 216 p. (in Russian).
10. Smirnova N.A., *Molekuliarnie teorii rastvorov* [Molecular theories of solutions]. Khimiya, Leningrad, 1987. 336 p. (in Russian).
11. Pimental G., Mak-Klelan O., *Vodorodnaya sviaz* [Hydrogen bonds]. Mir, Moscow, 1964. 462 p. (in Russian).