

Я. А. Четвержук¹, В. В. Кочубей¹, Ю. І. Горак², В. В. Сергеев¹, С. І. Герасимчук¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
e-mail: chetverzhukyana@gmail.com

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра органічної хімії

ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ 2-ЦІАНО-3-[5-ФЕНІЛ-2-ФУРИЛ]-2-ПРОПЕНАМІДУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ У ІЗОПРОПАНОЛІ

© Четвержук Я. А., Кочубей В. В., Горак Ю. І., Сергеев В. В., Герасимчук С. І., 2016

За температурною залежністю розчинності 2-ціано-3-[5-(феніл)-2-фурил]-2-пропенаміду, 2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду, 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду та 2-ціано-3-[5-(2нітро-4метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенаміда в ізопропанолі пораховано ентальпію та ентропію їх розчинення. З врахуванням ентальпії плавлення, визначених за даними диференційно-термічного аналізу та перерахованих на 298 К, розраховано ентальпії та ентропії змішування за 298 К. Показано вплив розчинника на розчинність та величини ентальпії та ентропії змішування при 298 К.

Ключові слова: ентальпія розчинення; ентальпія змішування; ентальпія плавлення; ентропія розчинення; ентропія змішування; ентропія плавлення; 2-ціано-3-[5-(феніл)-2-фурил]-2-пропенамід; 2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід; 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід; 2-ціано-3-[5-(2нітро-4метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід.

Y. A. Chetverzhuk, V. V. Kochubey, Y. I. Horak, V. V. Sergeev, S. I. Gerasymchuk

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF 2-CYANO-3-[5-PHENYL-2-FURYL]-2-PROPENAMIDE ITS DERIVATIVES SOLUTIONS IN ISOPROPANOL

© Chetverzhuk Y. A., Kochubey V. V., Horak Y. I., Sergeev V. V., Gerasymchuk S. I., 2016

Enthalpy and entropy of dissolution from the temperature dependence of the solubility of 2-cyano-3-[5-(phenyl)-2-furyl]-2-propenamide, 2-cyano-3-[5-(4-methylphenyl)-2-furyl]-2-propenamide, 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furyl]-2-propenamide and 2-cyano-3-[5-(2nitro-4metylfenil)-2-furyl]-2-propenamide in isopropanol were determined. Enthalpies and entropies of mixing at 298 K were calculated using enthalpies of fusion determined by DTA analysis and were adjusted to 298 K. The influence of solvent on the solubility and magnitude of the enthalpy and entropy of mixing at 298 K were shown.

Key words: enthalpy of dissolution; enthalpy of mixing; enthalpy of fusion; entropy of dissolution; entropy of mixing; entropy of fusion; 2-cyano-3-[5-(phenyl)-2-furyl]-2-propenamide; 2-cyano-3-[5-(4-methylphenyl)-2-furyl]-2-propenamide; 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furyl]-2-propenamide; 2-cyano-3-[5-(2nitro-4metylfenil)-2-furyl]-2-propenamide.

Постановка проблеми та аналіз публікацій. 2-ціано-3-[5-(феніл)-2-фурил]-2-пропенамід та його похідні – гетероциклічні сполуки, які проявляють біологічну активність [1]. Такі речовини застосовують як початкові сполуки при синтезі біологічно активних речовин. Реакції синтезу

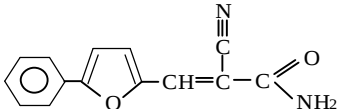
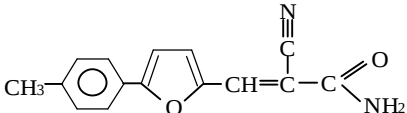
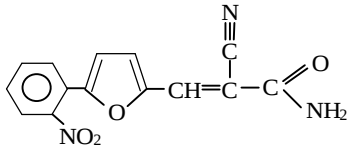
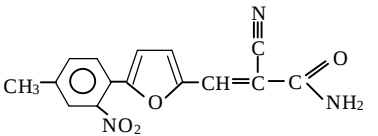
зазвичай проводять в середовищі розчинника. З цієї причини дослідження розчинності та термодинамічних параметрів, які супроводжують процес взаємодій розчинника з розчиною речовиною, є важливим для оптимізації процесів екстракції і очистки органічних сполук.

Мета роботи. За експериментально визначеними термодинамічними характеристиками розчинності 2-ціано-3-[5-(феніл)-2-фурил]-2-пропенаміда та його похідних встановити характер їх взаємодій з ізопропанолом.

Експериментальна частина та обговорення результатів. Для досліджень розчинності у ізопропанолі було обрано ряд речовин, структурні формули, назви та молекулярні маси яких зазначено у табл. 1.

Таблиця 1

Досліджувані речовини

Структурна формула	Назва	ММ, г/моль
	2-ціано-3-[5-(феніл)-2-фурил]-2-пропенамід	238,2
	2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід	252,3
	2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід	283,2
	2-ціано-3-[5-(2нітро-4метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід	297,2

Синтезували досліджувані речовини за методикою, наведеною у [2]. У дослідженнях використовували взірці речовини, отримані після 4- та 5-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 перекристалізації різного ступеня.

Розчинником для дослідження було обрано ізопропанол. Ізопропанол – це органічний розчинник з широким спектром застосування, доступний, не токсичний. Розчинник перед використанням очищали фракційною перегонкою з подальшою його ідентифікацією за показником заломлення ($n_D^{20} = 1,3780$); методом газорідинної хроматографії встановлено, що вміст основного компонента не менший за 99,8 %, мас.

Ентальпію та ентропію розчинення 2-ціано-3-[5-(феніл)-2-фурил]-2-пропенаміда та його похідних визначали за температурною залежністю їх розчинності у ізопропанолі.

Розчиняли речовини в герметичній скляній посудині з тefлоновою мішалкою, термометром та патрубком для відбору проб. Температуру води в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Швидкість обертання мішалки становила 50–70 об/хв. У попередніх дослідах встановлено, що у всіх розчинниках за обраного режиму перемішування відсутні зміни розчинності зникають через 40–45 хв. У всіх наступних дослідах насичення розчинів проводили упродовж 60 хвилин при постійному перемішуванні. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили у режимі підвищення 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 $\pm 0,0002$ г. Після зважування бюкси відкривали, сушили до постійної маси в термошафі за температури 343К, визначали масу сухого залишку кислоти та розраховували її мольну частку в насиченому розчині. У табл. 2 наведено масу розчиненої речовини m_2 , розчинність речовин в ізопропанолі у мольних частках (x_2), та температуру, за якої здійснювали розчинення Т. У цій ж таблиці наведено коефіцієнти рівняння $\ln x_2 = A - B/T$, розраховані за експериментальними даними. Коефіцієнти рівняння та вибіркові дисперсії величин розраховані за методом найменших квадратів.

Таблиця 2

**Температурна залежність розчинності 2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенамід
та його похідних в ізопропанолі**

Т, К	$m_2 \cdot 10^3$, г	$x_2 \cdot 10^3$	Т, К	$m_2 \cdot 10^3$, г	$x_2 \cdot 10^3$	Т, К	$m_2 \cdot 10^3$, г	$x_2 \cdot 10^3$	Т, К	$m_2 \cdot 10^3$, г	$x_2 \cdot 10^3$
2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенамід											
302,8	1,3	0,23	308	1,6	0,35	320,5	2,6	0,64	323,0	2,6	0,87
302,8	1,6	0,24	310,1	1,6	0,32	320,5	3,3	0,63	323,0	3,1	0,88
303,5	0,9	0,26	310,1	1,6	0,32	320,5	4,8	0,61	327,0	4,5	0,82
303,5	0,9	0,27	310,1	1,7	0,32	321,6	2,4	0,62	327,0	4,8	0,82
303,5	1,2	0,27	315,0	1,9	0,42	321,6	3,4	0,66	327,0	7,6	0,84
306,5	1,1	0,30	315,0	2,3	0,44	321,6	3,9	0,67	328,0	4,2	0,91
306,5	1,6	0,30	316,0	2,4	0,50	322,9	2,8	0,73	328,0	4,5	0,93
308,0	1,4	0,34	316,0	3,1	0,51	322,9	3,1	0,75	328,0	5,4	0,94
$\ln x_2 = (9,12 \pm 0,43) - (5286 \pm 136)/T$											
2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід											
314,9	9,3	1,93	319,1	12,1	2,41	327,0	11,8	3,21	333,3	19,0	4,10
314,9	9,8	2,00	319,1	12,7	2,35	327,0	19,3	3,10	333,3	24,9	4,12
314,9	12	1,93	319,1	16,0	2,42	327,0	23,0	3,22	338,0	29,4	5,08
316,8	9,2	2,22	322,0	10,3	2,80	330,2	18,2	3,68	338,0	32,7	5,06
316,8	16,7	2,12	322,0	13,3	2,67	330,2	19,3	3,65	340,5	25,9	6,12
316,8	20,1	2,14	322,0	14,4	2,57	330,2	24,9	3,73	340,5	36,3	6,08
318,0	9,7	2,24	323,3	16,3	2,72	330,5	13,1	3,54	340,5	38,8	6,06
318,0	12,6	2,25	323,3	17,2	2,74	330,5	16,7	3,55			
318,0	12,8	2,21	323,3	17,7	2,71	330,5	17,2	3,54			
$\ln x_2 = (7,94 \pm 0,28) - (4469 \pm 92)/T$											
2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід											
310,0	0,2	0,05	322,6	0,4	0,18	330,9	1,8	0,36	340,1	3,0	0,56
310,0	0,2	0,05	326,5	1,1	0,23	332,5	0,9	0,33	340,1	3,4	0,54
310,0	0,3	0,05	326,5	1,3	0,25	332,5	1,2	0,31	344,0	5,1	1,01
317,5	0,4	0,11	326,5	1,4	0,24	332,5	1,4	0,36	344,0	5,1	0,93
317,5	0,4	0,08	327,1	0,9	0,25	336,0	1,6	0,43	344,0	5,5	0,91
317,5	0,4	0,10	327,1	1,3	0,23	336,0	1,7	0,45	346,5	3,7	1,18
322,6	0,4	0,14	330,9	1,1	0,24	336,0	2,0	0,44	346,5	4,5	1,21
322,6	0,4	0,16	330,9	1,3	0,27	340,1	2,9	0,62	346,5	4,2	1,02
$\ln x_2 = (18,98 \pm 0,62) - (8953 \pm 205)/T$											
2-ціано-3-[5-(2-нітро-4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід											
316,0	2,2	0,27	325,2	4,6	0,52	329,3	4,9	0,64	333,0	7,0	0,78
316,0	2,7	0,28	325,2	4,2	0,54	329,5	6,2	0,64	333,0	5,9	0,75
316,0	3,2	0,28	325,2	3,2	0,50	329,5	5,1	0,66	333,6	5,2	0,77
320,4	2,6	0,36	325,3	5,6	0,50	329,5	6,3	0,62	333,6	7,0	0,81
320,4	2,6	0,34	325,3	2,7	0,43	329,7	5,2	0,62	333,6	7,1	0,83
320,4	3,2	0,33	325,3	3,6	0,50	329,7	5,7	0,64	337,6	9,6	0,97
320,6	5,0	0,42	327,2	4,5	0,54	329,7	7,9	0,62	337,6	7,1	0,94
320,6	3,2	0,37	327,2	5,5	0,58	330,4	12,8	0,68	337,6	5,3	0,94
324,0	3,6	0,48	327,2	5,1	0,53	330,4	10,6	0,64	339,7	6,6	1,10
324,0	3,3	0,43	329,3	3,9	0,59	330,4	9,4	0,69	339,7	9,8	1,08
324,0	3,4	0,41	329,3	4,5	0,62	333,0	4,8	0,76	339,7	9,6	1,04
$\ln x_2 = (11,31 \pm 0,40) - (6161 \pm 132)/T$											

Розраховані за температурною залежністю значення $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$ наведено у табл. 4.

Термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$ характеризують не тільки процес утворення розчину, а і фазовий перехід кристалічних речовин в рідку фазу розчину. Тому для визначення зміни ентальпії ($\Delta_{mix}H$) і ентропії ($\Delta_{mix}S$), які характеризують взаємодію компонентів в розчині, необхідні величини ентальпії ($\Delta_{fus}H$) і ентропії ($\Delta_{fus}S$) плавлення речовини при середній температурі її розчинення $\Delta_{sol}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{mix}H$ та $\Delta_{sol}S = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S$.

Ентальпії плавлення досліджуваних речовин визначали за даними диференційного термічного аналізу, отриманими на дериватографі Q-1500 D системи Paulik – Paulik – Erdey. Взірці аналізували у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 3 К/хв в атмосфері повітря. Для розрахунку теплот плавлення речовин використовували рівняння, яке враховує кількість теплоти, яку поглинає зразок під час процесу випаровування

$$K \cdot S = Q_{fus} + Q_{vap} = m_o \cdot \Delta H_{fus} + \Delta m_{vap} \cdot \Delta H_{vap}, (1)$$

де Q_{fus} и Q_{vap} – кількість теплоти (Дж), яка поглинається при плавленні чи випаровуванні взірця, відповідно; m_o – маса взірця (г), яка відповідає температурі початку його плавлення T_{fus} ; Δm_{vap} – втрата маси взірця (маса пари, г) за період, який враховували для визначення площі піку S (К·с) під кривою ДТА; K – коефіцієнт теплопередачі $K = 0,03668 - 1,13 \cdot 10^{-4}T + 2,721 \cdot 10^{-7}T^2$; $S^2 = 5,96 \cdot 10^{-8}$ [3] (Дж/К·с), $\Delta_{fus}H$ и $\Delta_{vap}H$ – питомі ентальпії плавлення та випаровування речовини (Дж/г).

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

Таблиця 3

Ентальпії плавлення зразків 2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенаміда та його похідних

№	m_o , г	Δm_{vap} , г	S , К·с	Q_{vap} , Дж	$\Delta_{fus}H$, кДж/моль
2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенамід $T_{fus} = 480,8 \pm 1,5$ К; $K = 0,045483$ Дж/К·с					
1	0,1987	0,0022	718,3	0,922	37,98
2	0,2025	0,0021	731,8	0,822	38,03
Середнє значення:					$38,00 \pm 0,25$
2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід $T_{fus} = 461,0 \pm 1,1$ К; $K = 0,042549$ Дж/К·с					
1	0,1997	0,0006	752,1	0,2427	40,12
2	0,2017	0,0004	747,6	0,1591	39,58
Середнє значення:					$39,85 \pm 0,27$
2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід $T_{fus} = 513,9 \pm 1,1$ К; $K = 0,050625$ Дж/К·с;					
1	0,1996	0,0022	529,5	0,96	36,67
2	0,1981	0,0027	550,7	1,17	38,19
Середнє значення:					$37,43 \pm 0,76$
2-ціано-3-[5-(2-нітро-4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід $T_{fus} = 481,6 \pm 1,0$ К; $K = 0,04552$ Дж/К·с					
1	0,1874	0,0007	622,4	0,3858	44,3
2	0,1987	0,0005	687,6	0,2862	46,4
Середнє значення:					$45,3 \pm 1,0$

$\Delta_{fus}S$ при T_{fus} розраховували за рівнянням: $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H / T_{fus}$

Отримані в роботі експериментальні величини визначено за різних температур. Так, ентальпії плавлення речовин знайдено за їх нормальних температур плавлення. Ці температури виходять за межі температурних інтервалів, у яких було досліджено розчинність речовин в ізопропанолі. Тому з метою узагальнення результатів дослідження в роботі перераховано величини $\Delta_{fus}H$ та $\Delta_{fus}S$, визначених за T_{fus} , на температуру 298 К, за якої табулюється більшість термодинамічних

параметрів. Результати розрахунків, проведених за модифікованими рівняннями, запропонованими у [4], наведено в табл. 4.

Таблиця 4

**Термодинамічні параметри плавлення та розчинності
2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенаміда та його похідних в ізопропанолі за 298 К**

Розчинник	$\Delta_{fus}H$	$\Delta_{sol}H$	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{fus}S$	$\Delta_{sol}S$	$\Delta_{mix}S$
	кДж/моль			Дж/(моль•К)		
2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенамід	27,3±1,5	44,0±1,1	16,7±1,9	51,1±2,1	75,8±3,6	24,7±4,2
2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід	29,6±1,1	37,16±0,76	7,6±1,5	43,4±1,5	66,0±2,3	22,6±2,7
2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід	25,8±1,3	74,4±1,7	48,6±2,1	43,4±1,7	157,8±5,2	114,4±5,5
2-ціано-3-[5-(2-нітро-4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід	32,5±1,5	51,2±1,1	18,7±1,9	60,6±2,1	94,0±3,3	33,4±3,9

У табл. 4 також наведені значення термодинамічних величин змішування речовин з ізопропанолом. Отримані додатні величини $\Delta_{mix}H$ можна пояснити тим, що у досліджуваних сполуках присутні міжмолекулярні водневі зв'язки [5, 6], на руйнування яких витрачається більше енергії, ніж виділяється в результаті утворення нових зв'язків між молекулами розчинника та розчиненої речовини.

Висновок. У результаті проведених досліджень для 2-ціано-3-[5-(феніл)-2-фурил]-2-пропенаміду та його похідних встановлено характер взаємодії досліджуваних речовин з ізопропанолом. Отримані експериментальні та розрахункові дані можна використати для прогнозування реакційної поведінки речовин у розчині, а також для оптимізації процесів очищення та розділення.

1. Ковтуненко В. О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. – К.: Перун, 1997. 464 с. 2. Лесюк А. И., Федорович И. С., Обушак Н. Д. Синтез и превращения производных и аналогов α -цианокоричной кислоты // Журнал органической химии. – 2000. – Т. 36, вып. 11. – С. 1727–1732. 3. Собечко И. Б., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Кочубей В. В. и др. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 12. – С. 1885–1892. 4. Собечко И. Б., Прокоп Р. Т., Горак Ю. И. и др. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С. 12–15. 5. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. – 336 с. 6. Четвержук Я. А., Горак Ю. И., Собечко И. Б., Кочубей В. В., Сергеев В. В. Термодинаміка розчинів 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в органічних розчинниках // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С.42–47.