

Я. А. Четвержук, Ю. І. Горак*, І. Б. Собечко, В. В. Кочубей, В. В. Сергєєв

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної та колоїдної хімії,

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра органічної хімії

ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ 2-ФУРИЛ-2-ЦІАНО-2-ПРОПЕНАМІДА В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

© Четвержук Я. А., Горак Ю. І., Собечко І. Б., Кочубей В. В., Сергєєв В. В., 2014

За температурною залежністю розчинності 2-фурил-2-ціано-2 пропенаміда вираховано ентальпію та ентропію його розчинення в бензені, диметилкетоні та *ізо*-пропанолі. Методом диференційно-термічного аналізу визначено теплоту плавлення ($\Delta_{fus}H_{426,9} = 21,7 \pm 1,1$ кДж/моль). Проаналізовано вплив розчинників на ентропію та ентальпію змішування.

Ключові слова: ентальпія та ентропія розчинення і змішування, ентропія плавлення, похідні фурану, 2-фурил-2-ціано-2пропенамід.

According to the temperature dependence of the solubility of 2-furyl-2-cyano-2 propenamide an enthalpy and an entropy of its dissolution in benzene, dymetylketon and isopropanol were calculated. The heat of fusion ($\Delta_{fus}H_{426,9} = 21,7 \pm 1,1$ kJ / mol) was determined by the method of differential and thermal analysis. The analysis of the influence of solvents on the entropy and enthalpy of mixing was conducted.

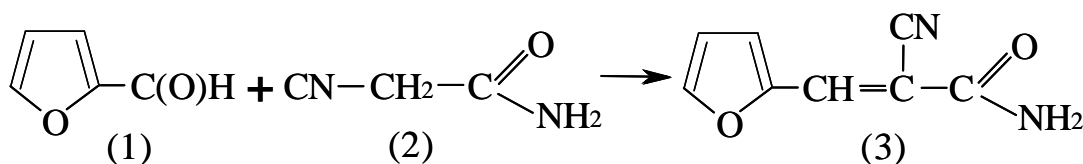
Key words: enthalpy and entropy of dissolution and mixing, entropy of fusion, furan derivatives, 2-furyl-2-cyano-2propenamide.

Постановка проблеми та аналіз публікацій. 2-фурил-2-ціано-2 пропенамід – це п'ятичленна кисне – та азотовмісна гетероциклічна сполука, яка проявляє біологічну активність. Застосовується в лікарських засобах, а також, як початкова сполука під час синтезу біологічно активних сполук. Реакції синтезу зазвичай відбуваються в середовищі розчинника. З цієї причини, дослідження розчинності та термодинамічних параметрів, які супроводжують взаємодії розчинника з розчиненою речовиною, є важливим для оптимізації процесів екстракції і очистки органічних сполук.

Мета роботи. За експериментально визначеними термодинамічними характеристиками розчинності 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда встановити характер його взаємодій з *ізо*-пропанолом, диметилкетонем та бензолом.

Експериментальна частина та обговорення результатів. У роботі визначали ентальпію плавлення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда та досліджували його розчинність у ряді органічних розчинників.

Синтез 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда здійснювали за наведеною схемою[2]:



Еквімолярні кількості фурфуролу (1) та ціаноацетаміду (2), під час нагрівання, розчиняли в етанолі. До отриманої реакційної суміші додавали декілька краплин триетиламіну, в результаті чого спостерігається утворення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда (3) у вигляді осаду. Отриманий осад відфільтровували, промивали спиртом та двократно перекристалізували з суміші етанол-диметилформамід. Індивідуальність речовини оцінювали методом ДТА за незмінністю температури початку плавлення її зразків, отриманих на послідовних стадіях її перекристалізації.

Ентальпію і ентропію розчинення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в органічних розчинниках з різною полярністю (бензен, ацетон та *ізо*-пропанол) визначали за температурною залежністю її розчинності. Розчинники очищали фракційною перегонкою з подальшою ідентифікацією за показником заломлення n_D^{20} (бензен – 1.5012, диметилкетон – 1.3595, *ізо*-пропанол – 1.3780); методом газорідинної хроматографії встановлено, що вміст основного компонента становив не менше 99,9 %, мас.

Розчиняли кислоту в герметичній скляній посудині з тефлоною мішалкою і термометром. 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 відчутні зміни розчинності зникають через 40–45 хв. У всіх наступних дослідах насичення розчинів проводили упродовж 60 хв за постійного перемішування. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення, так і пониження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення, близького до рівноваги стану.

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 з температурою 343К, визначали масу сухого залишку кислоти та розраховували її мольну частку в насиченому розчині. У табл. 1 наведені маса m_2 , розчинність 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в органічних розчинниках, виражена у мольних частках (x_2), та температура, за якої здійснювали розчинення T . У цій же таблиці зазначено коефіцієнти лінійного рівняння $\ln x_2 = -A - B/T$, отримані в результаті обробки експериментальних даних. Тут і нижче похибки всіх величин приведені до рівня значимості 0,95.

Таблиця 1

Температурна залежність розчинності 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в органічних розчинниках

T, К	m_2 , г	x_2	T, К	m_2 , г	x_2	T, К	m_2 , г	x_2
1	2	3	4	5	6	7	7	8
Бензен								
307,5	0,0031	0,0020	318,5	0,0047	0,0030	328,0	0,0032	0,0037
	0,0037	0,0021		319,0	0,0038		0,0030	0,0044
	0,0042	0,0021	0,0048		0,0030	0,0042	0,0037	
312,5	0,0039	0,0025	323,3		0,0056	0,0029	328,0	0,0059
	0,0037	0,0023		0,0034	0,0033	0,0082		0,0037
	0,0052	0,0024	325,0	0,0047	0,0033	332,0	0,0034	0,0041
0,0037	0,0026	0,0062		0,0033	0,0035		0,0037	
316,5	0,0041	0,0024		328,0	0,0043	0,0033	335,0	0,0042
	0,0057	0,0025	0,0043		0,0032	0,0032		0,0039
	0,0041	0,0031	0,0047		0,0033	0,0045		0,0039
318,5	0,0039	0,0029	328,0	0,0018	0,0037		0,0081	0,0039
$\ln X_2 = (2,04 \pm 0,74) - (2519 \pm 237) \cdot T^{-1}$								
Диметилкетон								
279,5	0,0165	0,0120	293,3	0,0315	0,0173	305,5	0,0536	0,0239
	0,0170	0,0119		0,0434	0,0173		0,0482	0,0262
	0,0182	0,0115	293,5	0,0163	0,0173	307,5	0,0577	0,0262
279,5	0,0184	0,0113		0,0271	0,0177		0,0619	0,0261

1	2	3	4	5	6	7	8	9
T, К	m ₂ , г	x ₂	T, К	m ₂ , г	x ₂	T, К	m ₂ , г	x ₂
279,5	0,0270	0,0115	293,5	0,0387	0,0177	312,5	0,0417	0,0307
	0,0286	0,0114		0,0391	0,0182		0,0440	0,0305
285,0	0,0187	0,0147	296,5	0,0457	0,0181	316,5	0,0494	0,0310
	0,0193	0,0144		0,0528	0,0183		0,0445	0,0335
288,0	0,0174	0,0158	298,5	0,0317	0,0209	318,5	0,0549	0,0336
	0,0204	0,0155		0,0406	0,0209		0,0786	0,0333
292,5	0,0252	0,0154	299,5	0,0514	0,0207	321,7	0,0304	0,0366
	0,0090	0,0187		0,0236	0,0225		0,0375	0,0364
293,3	0,0110	0,0189	305,5	0,0313	0,0222		0,0436	0,0364
	0,0165	0,0188		0,0465	0,0223		0,0703	0,0406
	0,0256	0,0175		0,0308	0,0239		0,0717	0,0405
				0,0520	0,0240		0,0806	0,0405
$\ln X_2=(4,69\pm 0,27)-(2556\pm 82) \cdot T^{-1}$								
ізо-Пропанол								
293,0	0,0025	0,0020	305,0	0,0068	0,0041	317,0	0,0126	0,0081
	0,0026	0,0020		0,0084	0,0043	321,0	0,0197	0,0109
297,5	0,0034	0,0021	308,5	0,0064	0,0056		321,8	0,0308
	0,0023	0,0026		0,0071	0,0055	0,0327		0,0110
298,5	0,0061	0,0027	308,8	0,0077	0,0053	323,2	0,0102	0,0107
	0,0062	0,0029		0,0056	0,0061		0,0173	0,0105
303,5	0,0039	0,0029	313,1	0,0069	0,0058	327,5	0,0200	0,0106
	0,0047	0,0030		0,0089	0,0063		0,0211	0,0125
305,0	0,0068	0,0031	317,0	0,0064	0,0066		0,0232	0,0125
	0,0054	0,0042		0,0099	0,0067		0,0257	0,0125
	0,0059	0,0042		0,0131	0,0063		0,0338	0,0154
	0,0080	0,0044		0,0107	0,0085		0,0416	0,0157
	0,0061	0,0043		0,0116	0,0083			
$\ln X_2=(12,57\pm 0,53)-(5490\pm 163) \cdot T^{-1}$								

Експериментальні дані оброблені методом найменших квадратів за лінійною формою рівняння $\ln x_2 = -\Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R$ і наведені в табл. 2, де, для зручності порівняння отриманих величин, також наведено розчинність речовини x_2 за температури 298 К.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри розчинності 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в органічних розчинниках за 298 К

Розчинник	$X_2 \cdot 10^2$	$\Delta_{sol}H$	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{sol}S$	$\Delta_{mix}S$
		кДж/моль		Дж/моль•К	
Бензен	0,16±0,01	20,9±2,0	4,1±2,3	17,0±6,1	-20,3±7,1
Диметилкетон	2,05±0,06	21,25±0,68	4,5±1,3	39,0±2,2	1,7±2,5
ізо-Пропанол	0,29±0,01	45,6±1,4	28,8±1,8	104,5±4,4	66,7±4,5

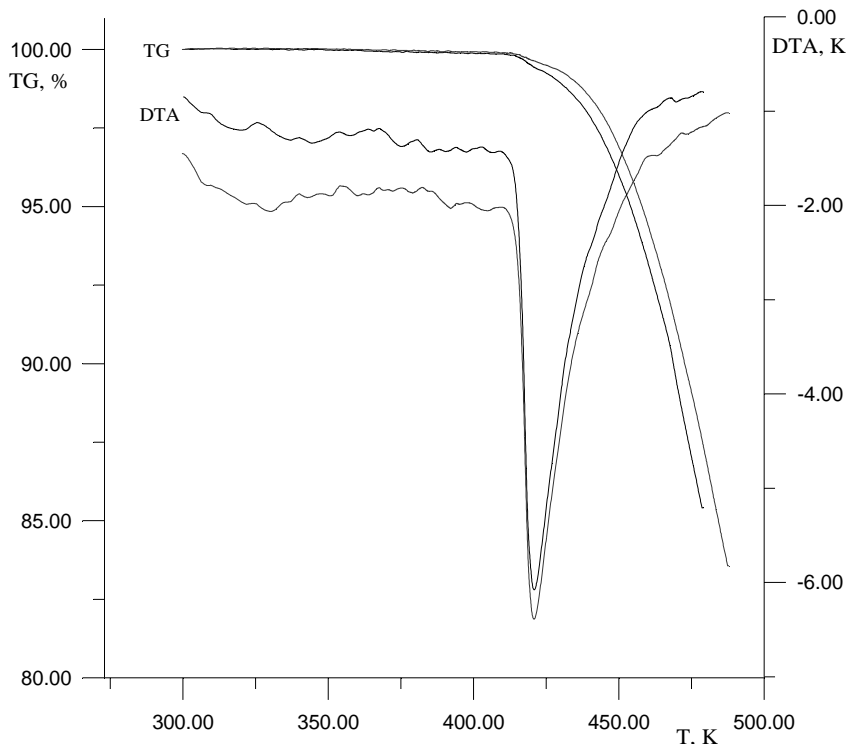
Термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$, наведені в табл. 2, характеризують не тільки процес утворення розчину (змішування компонентів), а і фазовий перехід кристалічного 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в рідку фазу розчину. Тому, для визначення зміни ентальпії ($\Delta_{mix}H$) і ентропії ($\Delta_{mix}S$), які характеризують взаємодію компонентів в розчині, необхідно знати 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 $\Delta_{sol}S = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S$.

Ентальпію плавлення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда визначали за даними диференційного термічного аналізу, отриманими на дериватографі Q-1500 D системи Paulik – Paulik – Erdey. Взірці

аналізували у динамічному режимі з швидкістю нагрівання 3 К/хв. в атмосфері повітря. Калібрували комірки дериватографа з використанням очищених взірців біфенілу, адипінової кислоти, нітрату срібла та еталонної бензойної кислоти марки. Отримали рівняння температурної залежності коефіцієнта теплопередачі [3]:

$$K = 0,03668 - 1,13 \cdot 10^{-4}T + 2,721 \cdot 10^{-7}T^2; S^2 = 5,96 \cdot 10^{-8}.$$

На рисунку наведено термограми 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда з різними масами наважок.



Термограми 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда

З рисунка видно, що за час плавлення речовини спостерігається деяка втрата маси взірця, яка пов'язана з його випаровуванням. Тому, розраховуючи теплоту плавлення речовини, необхідно враховувати також теплоту, яка поглинається під час випаровування втраченої маси зразка.

$$K \cdot S = Q_{fus} + Q_{vap} = m_0 \cdot \Delta H_{fus} + \Delta m_{vap} \cdot \Delta H_{vap}, \quad (1)$$

де Q_{fus} и Q_{vap} – кількість теплоти (Дж), яка поглинається під час відповідно плавлення чи випаровування взірця; m_0 – 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 піка S (К·с) під кривою ДТА; K – коефіцієнт теплопередачі (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 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда за температури плавлення $T_{fus}=426,9$ К, за якої коефіцієнт теплопередачі $K=0,0382 \pm 0,016$ Дж/К·с.

Таблиця 3

Ентальпії плавлення зразків 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда

№	m_0 , г	Δm_{vap} , г	S , К·с	Q_{vap} , Дж	$\Delta_{fus}H$, кДж/моль
1	0,2011	0,0084	831,0	4,28	22,1
2	0,1998	0,0062	768,1	3,16	21,2
Середнє значення:					21,7±1,1

Зміна ентропії під час рівноважного процесу плавлення (при $T_{fus}=426,9$ К) дорівнює $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H/T_{fus} = 50,8 \pm 2,6$ Дж/моль·К.

Температура інтервалу, в якому було проведено дослідження розчинності, істотно відрізняється від температури, за якої було визначено ентальпію та ентропію її плавлення. У попередніх дослідженнях встановлено [4], що постійність відношення зміни ентропії до зміни теплоємності за температури плавлення різних класів органічних сполук.

$$\left(\frac{\Delta_{fus} S}{\Delta_{fus} Cp} \right)_{T_{fus}} = \left(\frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus} \cdot \Delta_{fus} Cp} \right)_{T_{fus}} = a = 1,35 \pm 0,11. \quad (2)$$

Згідно з відомими рівняннями вирази для перерахунку ентальпії та ентропії плавлення з температури плавлення на іншу температуру набудуть вигляду:

$$\Delta_{fus} H_T = \Delta_{fus} H_{T_{fus}} + \Delta_{fus} Cp(T - T_{fus}) = \Delta_{fus} H_{T_{fus}} \left[1 + \frac{T - T_{fus}}{a \cdot T_{fus}} \right], \quad (3)$$

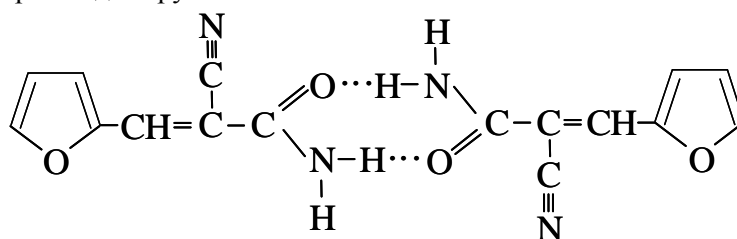
$$\Delta_{fus} S_T = \Delta_{fus} S_{T_{fus}} + \Delta_{fus} Cp \ln \frac{T}{T_{fus}} = \Delta_{fus} S_{T_{fus}} \left[1 + \frac{1}{a} \ln \frac{T}{T_{fus}} \right]. \quad (4)$$

Перераховані величини ентальпії та ентропії плавлення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда з температури плавлення 426,9 К на температуру 298 К дорівнюють: $\Delta_{fus} H_{298} = 16,8 \pm 1,1$ кДж/моль; $\Delta_{fus} S_{298} = 37,3 \pm 3,7$ Дж/моль·К.

Величини $\Delta_{mix} H$ і $\Delta_{mix} S$, які характеризують взаємодію компонентів у розчині, наведені в табл. 2 і свідчать, що досліджені розчини відхиляються від закону Рауля. Це можна пояснити зміною типів міжмолекулярних, зокрема водневих, зв'язків, які існують між молекулами індивідуальних речовин та компонентами розчину [5]. Молекула 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда містить як електродонорні (карбонільна, нітрильна), так і електрон-акцепторну (аміно) групи, які здатні утворювати сильні внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки. Як відомо [6], енергія утворення водневих зв'язків становить 10–30 кДж/моль, але у деяких випадках, може досягати 60–80 кДж/моль. Частковим підтвердженням утворення сильних міжмолекулярних водневих зв'язків може бути порівняно висока питома ентальпія випаровування сполук. Для цього термогравіметричним методом визначили величину ентальпії випаровування 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда та перерахували її на 298 К за методикою [7] $\Delta_{vap} H_{298} = 92,6 \pm 3,0$ кДж/моль.

Процес випаровування речовини супроводжується руйнуванням всіх міжмолекулярних зв'язків, які обумовлені дисперсійними, диполь-дипольними взаємодіями та водневим зв'язком. Якщо припустити, що в алканах міжмолекулярна взаємодія реалізується лише дисперсійними силами, то різниця між ентальпією випаровування досліджуваної нами речовини та алкану з однаковою молекулярною масою дасть нам величину енергії диполь-дипольних взаємодій та водневих зв'язків. Молекулярна маса 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда становить 162,15 г/моль, тому для аналізу ентальпій випаровування було обрано два алкани [8]: $C_{12}H_{26}$ $M=156$ г/моль; $\Delta_{vap} H_{298}=41,5$ кДж/моль та $C_{11}H_{24}$ $M=170$ г/моль; $\Delta_{vap} H_{298}=43,6$ кДж/моль та припущено, що у уявного алкана з молекулярною масою ~162 г/моль ентальпія випаровування при 298К становитиме $42,5 \pm 2,0$ кДж/моль. Різниця між ентальпіями випаровування 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда та уявного алкана становить $50,1 \pm 5,0$ кДж/моль, які припадають на енергію диполь-дипольних та водневих зв'язків у досліджуваній речовині.

Амідна група в молекулі, як і карбоксильна, здатна утворювати димери. Енергія утворення одного водневого зв'язку для карбонових кислот ~ 30 кДж/моль. Отримане у попередніх розрахунках значення енергій міжмолекулярних взаємодій (~ 50 кДж/моль) є частковим підтвердженням утворення димеру:



Щодо розчинників, функціональні групи яких також здатні утворювати як сильні, так і слабкі водневі зв'язки [5]. Так, у *ізо*-пропанолу величина водневого зв'язку становить 23 кДж/моль, у диметилкетону 7,5 кДж/моль, у бензолу 5 кДж/моль. Розчинення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в *ізо*-пропанолі є найбільш ендотермічне (табл.2). Це пов'язано з тим, що енергія розриву міцних водневих зв'язків як в спирті, так і у згаданому димері не компенсується енергією утворення нових зв'язків між гідроксильними групами спирту та функціональними групами досліджуваної речовини.. Величина $\Delta_{mix}H \sim 4$ кДж/моль для розчинів 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в ацетоні та диметилкетоні свідчить про те, що утворення цих розчинів не супроводжується руйнуванням або утворенням сильних донорно-акцепторних взаємодій, тобто в розчинах зберігається структура димерів.

У результаті проведених досліджень для 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда встановлено характер взаємодії 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда з органічними розчинниками різної полярності.

1. Pong S. F. S. S. Pelosi, F. L. Wessels, et.al. 5-Phenyl-2-furamidines: a new chemical class of potential antidepressants // *Arzneimittel Forsch.* 1983. Bd. 332, № 10. S. 1411–1416. 2. Krutošikova A., Kovač J., Frimm R., Kovač S., Stricray T. Furanove derivatives. XXVII. Synthesis and absorption spectra of methyl-2-cyano-3-[5-(X-phenyl)-2-furyl]acrylates // *Chem. Zvesti* 1971. Vol. 25. № 2. – p. 142–146. 3. Кочубей В. В., Собечко И. Б., Величковская Н. И., Прокоп Р. Т., Горак Ю. И. Ван-Чин-Сян Ю.Я. Дериватографическое определение энтальпии плавления веществ, которое сопровождается потерей массы образца. Энтальпии плавления фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот // *Труды XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC – 2013), 23-28 сентября 2013 года. – СПб., 2013. – С.312–314.* 4. Собечко И. Б., Прокоп Р. Т., Горак Ю. И., Кочубей В. В., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Обушак М. Д. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях // *Вопросы химии и химической технологии.* 2013. № 4. – С. 12–19. 5. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. – 336 с. 6. Москва В. В. Водородная связь в органической химии // *Соровский обозревательный журнал.* 1999. № 2. – С58–64. 7. Chickos J. S., Acree W. E. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880-2002 // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2003. V.32. № 2. P.519–878. 8 Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 808 с.