

Р.Т. Прокоп, М.Я. Пуняк, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак *, В.В. Кочубей
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної та колоїдної хімії,
*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра органічної хімії

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ 1-МЕТИЛ-1Н-ПІРОЛ-2-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ ПОХІДНИХ

© Прокоп Р.Т., Пуняк М.Я., Собечко І.Б., Горак Ю.І., Кочубей В.В., 2013

Методом бомбової калориметрії експериментально визначені : стандартні енергії згорання, ентальпії згорання та утворення 1-метил-1Н-пірол-2-карбонової кислоти, її метилового естеру та 4-ацетил-3,5-диметил-1-пірол-2-карбонової кислоти. Інтегральним ефузійним методом Кнудсена визначені ентальпії сублимації досліджених речовин.

Ключові слова: енергії згорання, ентальпії згорання, утворення та сублимації, пірол-2-карбонова кислота, 4-ацетил-3,5-диметил-1-пірол-2-карбонова кислота.

In this paper the standart energies of combustion, the enthalpies of combustion and formation of 1-methyl-1-pyrrole-2-carboxylic acid and methyl 1-methyl-1H-pyrrole-2-carboxylate, and 4-acetyl-3,5-dimethyl-1-pyrrole-2-carboxylic acid were experimentally defined by bomb calorimetry method. Vaporization enthalpies of these substances were estimated by integral Knudsen effusion method.

Key words : energies of combustion, enthalpies of combustion, formation and sublimation, pyrrole-2-carboxylic acid , 4-acetyl-3,5-dimethyl-1-pyrrole-2-carboxylic acid .

Постановка проблеми та аналіз публікацій. Пірол та його похідні – це п'ятичленні азотовмісні гетероциклічні сполуки, які використовуються в синтезі біологічно активних сполук. Як відомо з 2-піролкарбонової кислоти синтезують рампірил, що проявляє антигіпертензивні властивості, а також слугує захисним серцево-судинним препаратом [1]. 1-метил-2-піролкарбонову кислоту та її естери застосовують у синтезі нетропсіна та його аналогів, які мають антибактеріальні та противірусні властивості [2]. Пірольні похідні є частиною структури великих біомолекул, таких як тетра-піроли, вітамін В₁₂ [3]. Поліпіроли мають високу хімічну та термічну стійкість, а також високі провідникові властивості, що не притаманно іншим полімерам. Такі полімери використовуються під час виготовлення акумуляторів, фотоелектрохімічних сонячних батарей та як інгібітори фотокорозії [4].

Незважаючи на достатньо широкий спектр застосування похідних піролу, їх термодинамічні властивості практично не досліджені. Їх визначення дасть змогу оптимізувати процеси синтезу, очищення та застосування досліджених сполук, а також слугуватиме вивченню енергетичних властивостей молекул.

Мета роботи. Експериментально визначити термодинамічні характеристики похідних пірол-2-карбонової кислоти.

Експериментальна частина та обговорення результатів. У роботі досліджували 1-метил-1-пірол-2-карбонову кислоту (I) та її метиловий естер (II), а також 4-ацетил-3,5-диметил-1-пірол-2-карбонову кислоту (III). За нормальних умов кислоти перебувають у твердому агрегатному стані, а метиловий естер – в рідкому.

1-метил-1-пірол-2-карбонову кислоту (I) одержували омиленням очищеного метилового естеру 1-метил-2-піролкарбонової кислоти. До 0,16 моль метилового естеру в 30 мл води додавали розчин 0,2 моль гідроксиду калію в 20 мл води. Суміш кип'ятили із зворотним холодильником до зникнення органічного шару, згодом суміш охолоджували і підкислювали розбавленою (1:1) соляною кислотою. Отриманий осад відфільтровували, промивали водою і перекристалізували із суміші етанол-вода.

Метиловий естер 1-метил-2-піролкарбонової кислоти (II) отримували додаванням 7,9 моль метилату натрію до 0,18 моль 1-метил-2-трихлорацетилхлориду в 75 мл сухого метанолу. Суміш перемішували упродовж 1 год, охолоджували та нейтралізували 1М розчином HCl. Екстрагування здійснювали метиленом хлористим. Органічну фазу сушили безводним сульфатом магнію, розчинник відганяли, залишок переганяли у вакуумі ($T_{\text{кип}} = 371\text{-}373 \text{ K} / 20 \text{ мм рт. ст.}$).

4-ацетил-3,5-диметил-1-пірол-2-карбонову кислоту (III) одержували шляхом гідролізу етил-4-ацетил-3,5-диметил-2-піролкарбоксилату. У суміш 6,7г ацетооцтового ефіру в 14 мл льодяної оцтової кислоти під час перемішування і охолодження додають концентрований розчин нітриту натрію (4,1г). Швидкість додавання та перемішування підбирають такою, щоб температура реагуючої суміші не перевищувала 285 К. Після завантаження реакційну суміш перемішують упродовж 2–3 год та витримують ще 12 год, після чого додають 5,8г ацетилацетону. В отриманий розчин вносять 7,5г цинкового порошку. Швидкість додавання регулюють так, щоб температура не піднімалась вище ніж 338 К, після чого суміш кип'ятять на водяній та піщаній бані до моменту розчинення цинкового порошку. Гарячий розчин при сильному перемішуванні виливають крізь сито в 50 мл крижаній води. Субстанцію, що утворилась і містить цинковий порошок, очищують перекристалізацією і гарячим фільтруванням зі спирту (вихід естеру становить 55% мас.). Після синтезу естеру проводять гідроліз. До розчину етил-4-ацетил-3,5-диметил-2-піролкарбоксилату (0,031 моль) в 50 мл етилового спирту додають розчин 4,5г гідроксиду калію в 20 мл спирту. Суміш кип'ятять 30 хв із зворотним холодильником, потім розчиняють рівною кількістю води та підкисляють розбавленою (1:1) соляною кислотою. Утворений осад відфільтровують, промивають водою і перекристалізовують з суміші спирт – ДМФА.

Ідентифікацію синтезованих сполук проводили за допомогою ІЧ- та ЯМР- спектроскопії. Визначені експериментально, вміст вуглецю і водню, молекулярна маса сполук збігалися з теоретичними розрахунками в межах точності експериментів. У спектрах зразків не виявлено смуг поглинання, не властивих досліджуваним речовинам. Індивідуальність підтверджували методом ДТА.

Чистоту синтезованих речовин визначали методом газорідинної хроматографії високого тиску на мікроколонковому хроматографі “Миличром-1” з УФ детектором при довжині хвилі 220 нм. Використана така хроматографічна система : колонка “Nucleosil C 18” діаметром 5 мкм, довжиною 64 мм та внутрішнім діаметром 2 мм; як елюент використано суміш метанол : вода : оцтова кислота (40 : 59 : 1 об. %) ; швидкість елюенту 30 мкл*хв⁻¹ . Зразки речовин розчиняли в суміші ізопропанол : гексан (1 : 9 об.%). Концентрації зразків знаходились в діапазоні 0,005–0,02 моль*л⁻¹. Кількісний розрахунок хроматограм проводили за методом внутрішньої нормалізації. Вміст основних компонентів перевищував 99,1 % мас.

Температурну залежність низьких (0,3–17 Па) тисків насиченої пари для сполук I та III визначали інтегральним ефузійним методом Кнудсена. Тиск пари сполуки II (100 – 300 Па) знаходиться нижче від межі чутливості тензиметричної і вище від межі чутливості ефузійної установки, що не дозволяє застосувати ці методики. Тому достовірних величин теплот випаровування сполуки II нам не вдалось отримати.

Конструкція інтегральної ефузійної установки запозичена з [3]. Конструктивні особливості камери та мембрани, а також методики проведення експериментів підбирали згідно з рекомендаціями [7]. Крім того, автори [7] встановили, що в атмосфері гелію температурна рівновага між зразком, ефузійною камерою та термостатом досягається упродовж 20 хв. Проведені ними термометричні вимірювання стали підставою для вибору нами теплообмінного газу (гелій), тривалості термостатування зразка 20 хв, а також підтвердили, що випаровування відбувалося в ізотермічних умовах за температури, близької до температури термостату.

Вакуумна система установки дозволяла досягнути розрідження 0,1 Па приблизно за 45 ± 15 с. Масу речовини Δm , що ефундувала з ефузійної камери упродовж досліду, визначали за різницею маси камери до та після досліду. Зважування камери проводили з використанням ваг ВЛР-20 з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Точність вимірювання температури термостатування, температури досліду та часу становила $\pm 0,1$ К, $\pm 0,2$ К, ± 1 с відповідно. Ефективний час (розрахунковий час ефузії в стаціонарному режимі, за якого маса речовини, що ефундувала, дорівнює масі в нестационарному режимі) визначали в окремих дослідах, він становив 39 с.

Надійність роботи установки перевіряли за еталонною бензойною кислотою марки К-1. У камерах з ефузійними отворами діаметром 0,5903 мм та 0,3247 мм було проведено дві серії дослідів з визначення температурної залежності тиску пари бензойної кислоти в інтервалі температур 323–353 К. Статистичну обробку експериментальних даних, наведених у цій роботі, проводили методом найменших квадратів з врахуванням критерію Стюдента для 5 %-го рівня значимості.

Спочатку було проведено серію попередніх дослідів, мета яких полягала в ліквідації адсорбованої вологи та летких домішок і в формуванні “природної” шорсткості поверхні зразка. Такі дослідження проводили за однакової температури і закінчували тоді, коли швидкість випаровування відтворювалася в межах 1 % [7].

Тиск насиченої пари бензойної кислоти визначали екстраполяцією значень тисків у камерах (P_k) з різною площею ефузійних отворів на так звану “нульову” площу [8]. Поправочні коефіцієнти для мембран з діаметрами 0,3247 мм та 0,5903 мм становлять відповідно 1,04 та 1,14. Результати вимірювань, наведені у вигляді лінійних рівнянь (1) та (2):

$$\ln P = (35,45 \pm 0,80) - (11307 \pm 271) \cdot T^{-1} \quad (1)$$

$$\ln P = (34,57 \pm 0,96) - (11052 \pm 326) \cdot T^{-1} \quad (2)$$

Значення ентальпії сублімації еталонної бензойної кислоти, розраховані на основі цих рівнянь, збігаються в межах точності експерименту та становлять відповідно $94,01 \pm 0,47$ та $91,89 \pm 0,62$ кДж/моль.

Отримана на основі обох серій температурна залежність тиску насиченої пари бензойної кислоти наведена у вигляді рівняння (3):

$$\ln P = (34,84 \pm 0,16) - (11123 \pm 55) \cdot T^{-1} \quad (3)$$

Значення ентальпії сублімації становить $92,48 \pm 0,08$ кДж/моль. Це значення добре узгоджується з літературними даними [6].

Детальніше особливості конструкції та методики проведення експериментів описані в [5]. Виконання дослідів з вимірювання тиску насиченої пари досліджуваних речовин аналогічне до дослідів з бензойною кислотою.

Температурну залежність тиску насиченої пари 1-метил-1-пірол-2-карбонової кислоти визначали в серії із 15 дослідів з використання мембрани діаметром 0,3247 мм в температурному інтервалі 328–358 К. Для визначення температурної залежності тиску насиченої пари 4-ацетил-3,5-диметил-1-пірол-2-карбонової кислоти проводили серію з 13 дослідів із використання мембрани діаметром 0,5903 мм в температурному інтервалі 412–433 К.

Результати досліджених речовин, апроксимаційні рівняння, де $\ln P = f(T^{-1})$, та ентальпії сублімації наведені в табл. 1.

Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари досліджуваних сполук

$\tau, \text{с}$	$\Delta m \cdot 10^3, \text{г}$	$T, \text{К}$	$P_k, \text{Па}$	$P, \text{Па}$
1-метил-1-пірол-2-карбонова кислота (I)				
$\ln P = (34,34 \pm 0,63) - (11271 \pm 217) \cdot T^{-1}$ $\Delta H_{\text{sub}} = 93,7 \pm 1,8 \text{ кДж/моль}$				
5423	1,035	328,3	0,984	1,024
5415	0,930	328,2	0,886	0,921
5436	1,710	333,2	1,635	1,700
5415	1,760	333,3	1,689	1,757
3628	1,915	338,1	2,763	2,873
3615	1,840	337,9	2,663	2,770
3630	2,870	342,9	4,168	4,335
3614	2,875	342,9	4,194	4,361
3621	4,630	348,0	6,790	7,062
3617	4,420	348,0	6,489	6,749
3640	7,690	353,1	11,301	11,753
3613	7,310	353,1	10,823	11,256
3642	11,660	358,1	17,246	17,936
3615	11,110	358,1	16,556	17,219
3626	11,115	358,1	16,513	17,173
4-ацетил-3,5-диметил-1-пірол-2-карбонова кислота (III)				
$\ln P = (33,55 \pm 7,11) - (14441 \pm 3021) \cdot T^{-1}$ $\Delta H_{\text{sub}} = 120,1 \pm 25,1 \text{ кДж/моль}$				
3618	0,450	413,0	0,170	0,194
3614	0,600	413,0	0,227	0,259
3623	0,900	418,0	0,342	0,389
3619	0,900	418,1	0,342	0,390
3620	1,350	423,1	0,516	0,588
3615	1,300	423,2	0,498	0,567
3626	2,300	428,1	0,883	1,007
3616	1,750	428,1	0,674	0,768
3615	2,100	428,2	0,809	0,922
3634	2,200	433,3	0,848	0,966
3615	1,900	433,1	0,736	0,839
3640	3,050	433,2	1,173	1,338
3628	4,000	433,2	1,544	1,760

Енергії згорання досліджуваних речовин визначали в прецизійному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою та статичною калориметричною бомбою. Енергетичний еквівалент калориметричної системи визначали за допомогою еталонної бензойної кислоти марки К-1 з вмістом основного компоненту $99,995 \pm 0,01$ % мольн. та з енергією згорання $\Delta U_{\text{в}} = -26434,4$ Дж/г за стандартних умов спалювання становив $W = 48248 \pm 4$ Дж/В.

Речовини I та III, які за нормальних умов є в твердому агрегатному стані, перед проведенням досліду перетирали в халцедоновій ступці та таблетували у пресформі з нержавіючої сталі. Речовину II, яка перебуває в рідкому агрегатному стані, запаювали в попередньо підготовлену териленову ампулу [8].

Підготовлені таким способом взірці поміщали в платинову чашку. Запалювання зразків в умовах досліду ініціювали подаванням розряду конденсаторів до ніхромової дротини, що підпалювала бавовняну нитку. Тиск кисню в бомбі на початку досліду становив 30 атм. Початкова

температура головного періоду досліді 298,15 К відтворювалась з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ град у всіх дослідіх .

Після досліді проводили кількісний аналіз продуктів згорання на вміст CO_2 та HNO_3 . Масу зразка речовини, яка згоріла під час експерименту, визначали ваговим методом за вмістом CO_2 у газоподібних продуктах згорання (точність визначення $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г). Кількість CO_2 , що утворився від згорання 1г бавовняної нитки, становить 1,6284г. Вміст HNO_3 визначали титруванням 0,1н розчином NaOH .

Реакція згорання досліджених сполук описується рівнянням :



Розрахунки енергії згорання проводили за формулою :

$$-\Delta U_B = 1/m_p (Q_{\text{заг}} - q_n - q_{\text{тер}} - q_{\text{HNO}_3} + q_c), \quad \text{Дж/г}, \quad (2)$$

де m_p – маса досліджуваного зразка речовини; $Q_{\text{заг}}$ – загальна кількість теплоти, виділеної під час досліді ($Q_{\text{заг}} = W \Delta T$; W – теплове значення калориметричної системи, ΔT – істинне зростання температури); q – поправка на теплоту (n – згорання нитки; тер – згорання териленової ампули; HNO_3 – утворення розбавленого розчину кислоти HNO_3 ; c – утворення сажі) .

Для обрахунків енергій використано теплоти згорання (Дж/г) в умовах бомби : нитка – 16704,2; терилен – 22944,2; утворення HNO_3 – 59000; сажа – 32800 [9].

Результати калориметричного визначення енергії згорання речовин та повнота згорання сполук (С, %) наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати калориметричного визначення енергії згорання досліджуваних речовин

m_p , г	ΔT , в	$Q_{\text{заг}}$, Дж	$q_{\text{тер}}$, Дж	$q_{\text{нитки}}$, Дж	q_{HNO_3} , Дж	$-\Delta_c U^0_{298,15}$, Дж	С, %
1-метил-1-пірол-2-карбонова кислота (I)							
0,33541	0,5288	8008,3	-	91,4	18,3	23900	0,9991
0,31291	0,4939	7467,8	-	121,0	16,5	23898	0,9990
0,32835	0,5166	7824,6	-	88,5	12,4	23880	0,9982
0,33633	0,5293	8004,0	-	94,7	21,8	23937	0,9943
0,33365	0,5256	7971,8	-	80,6	20,7	23894	0,9999
метиловий естер 1-метил-1-пірол-2-карбонової кислоти (II)							
0,33119	0,6816	8799,4	1526,8	110,9	10,6	26848	0,9900
0,32349	0,6800	8636,8	1689,8	81,9	11,8	26806	0,9961
0,31849	0,6684	8458,3	1676,9	89,5	9,4	26823	0,9901
0,40828	0,8318	10939,6	1689,0	99,5	14,7	26822	0,9990
0,38406	0,7740	10200,7	1536,0	107,9	14,2	26855	0,9900
0,33289	0,6892	8851,6	1607,9	87,9	14,2	26841	0,9910
4-ацетил-3,5-диметил-1-пірол-2-карбонова кислота (III)							
0,34980	0,6194	8537,1	-	105,7	10,6	24516	0,9955
0,36633	0,6431	9003,1	-	85,4	10,6	24579	0,9999
0,31772	0,5641	7770,4	-	106,5	5,9	24519	0,9974
0,29697	0,5299	7263,9	-	111,9	6,5	24530	0,9972
0,38197	0,6540	9203,8	-	88,8	10,0	24528	0,9956
0,29079	0,5206	7111,7	-	108,2	8,9	24556	0,9960

Для приведення початкової та кінцевої системи речовин, що знаходяться в калориметричній бомбі, до стандартного стану розраховували поправку Уошберна (π) [5].

Стандартну ентальпію згорання $\Delta_c H^0_{298,15}$ (кДж/моль) розраховували зі значення теплоти згорання ΔU^0 з врахуванням роботи розширення ΔnRT за формулою

$$\Delta_c H^0_{298,15} = \Delta U^0 + \Delta nRT \quad (3),$$

де Δn – різниця кількості молей газоподібних речовин, що беруть участь у реакції згорання.

Стандартну ентальпію утворення $\Delta_f H^0_{298,15}$ розраховали зі знайденої величини $\Delta_c H^0_{298,15}$ та стандартних ентальпій утворення $\Delta_f H^0_{298,15}$ компонентів реакції горіння (кДж/моль) : $\text{CO}_{2(\text{газ})} = 398,512 \pm 0,046$; $\text{H}_2\text{O}_{(\text{рід.})} = 285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4}$; $\text{N}_{2(\text{газ})} = 0$ [6].

Енергії, стандартні ентальпії згорання та утворення досліджуваних речовин у конденсованому і газоподібному станах наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Енергії, стандартні ентальпії згорання і утворення досліджених речовин

Сполука	$-\Delta U$	π	$\Delta_p RT$	$-\Delta_c H^0_{298,15}$	$-\Delta_f H^0_{298,15}$ (конд)	$-\Delta_f H^0_{298,15}$ (газ)
	кДж/моль					
I	2990,8±24,4	-2,4	-0,6	2993,8±3,1	367,7±3,1	274,0±3,4
II	3736,2±18,5	-2,3	-1,9	3738,1±2,6	302,8±2,6	–
III	4446,1±24,5	-3,1	-1,9	4451,0±4,4	662,6±4,4	542,5±20,7

Висновки. Поповнена база даних термодинамічних величин похідних пірол-2-карбонової кислоти.

1. Battersby A. R. *Nat. Prod. Rep.* 2000, 17, 507–526. 2. Parrick J.; Porssa, M.; Jenkins T. C. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. (30) Chase, M. W.; Jr. J. Phys. Chem. Ref. Data* 1998, 1–1951. 3. Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M. *The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus // Thermochimica Acta.* – 1990. – Vol. 171. – P. 169. 4. Sabbah R., An Xu-wu., Chickos J.S. Planas Leitao M.I., Roux M.V., Torres L.A. *Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis // Thermochimica Acta.* – 1999. Vol. 311. P. 93 – 204 5. Дібрівний В.М. *Хімічна термодинаміка бор-, силіцій- та нітрогеновмісних органічних пероксидів : Дис. ...д-ра хім. наук:– Львів: Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2008.393 с.* 6. Лебедев Ю.А., Мирошніченко Е.А. *Термохимия парообразования органических веществ.* – М.: Наука, 1981. – 216 с. 7. Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. *Давление насыщенного пара мочевины в интервале температур 329 – 403К // Журнал прикладной химии.* 1987. Т. 6. №1. С. 104 – 110. 8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. *Термохимия II.* – М.:Изд-во ун-та, 1966. – 434 с. 9. Дібрівний В.М., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Дончак В.А., Собечко І.Б., Кульковець О.Б. *Термодинамічні характеристики третбутилпероксibenзоата, тритретбутилпероксимелітата та трибутилтримелітата // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. 2011. – № 700. – С. 64–68.*