

## Термодинамические параметры сублимации для оптимизации процессов синтеза ряда гетероциклических производных акриловой кислоты

*Проведено исследование эффузионным методом Кнудсена температурной зависимости давления насыщенного пара гетероциклических производных акриловой кислоты. Определены термодинамические параметры сублимации веществ и рассчитаны неизвестные инкременты теплоты сублимации.*

*The temperature dependence of saturated pressing of heterocyclic derivatives of acryl acids by Knudsen effusion method is investigated. The thermodynamics parameters of sublimation of substances and unknown increments of sublimation were calculated.*

Циклосодержащие производные акриловой кислоты используются как лекарственные препараты и биологически активные вещества в медицине [1] а также как компоненты полимерных материалов, светостабилизаторов и люминофоров в промышленности [2]. В то же время, отсутствие систематизированных термодинамических параметров названных соединений усложняет оптимизацию процессов их синтеза, очистки и применения. Температурные зависимости давления насыщенного пара используются самостоятельно при решении многих технологических задач. Величины энтальпий сублимации могут использоваться при разработке процессов сублимации и при определении теплофизических свойств и параметров веществ в критической точке.

В данной работе исследованы три фенилсодержащие производные акриловой кислоты:

(I) 3-фенилакриловая кислота -  $C_6H_5-CH=CH-COOH$ ;

(II) 3-[(4-диметиламино)фенил] акриловая кислота  $(CH_3)_2-N-C_6H_4-CH=CH-COOH$ ;

(III) 3-[(4-метокси)фенил] акриловая кислота  $H_3C-O-C_6H_4-CH=CH-COOH$ ;

и две фенил-, фурилпроизводные акриловой кислоты: (IV) 3-[(5-фенил)-2-фурил] акриловая кислота -  $C_6H_5-C_4H_2O-CH=CH-COOH$ ; (V) 3-[5-фенил(4-метокси)-2-фурил] акриловая кислота -  $H_3C-O-C_6H_4-C_4H_2O-CH=CH-COOH$ .

Принимая во внимание малую летучесть исследованных веществ, их температурную зависимость давления насыщенного пара определяли интегральным эффузионным методом Кнудсена. Точности термостатирования, измерения температуры и времени составили:  $\pm 0.1K$ ,  $\pm 0.05K$  и  $\pm 0.5$  с, соответственно. Массу эффундировавшего в опыте вещества определяли по разнице массы эффузионной камеры до и после опыта с точностью  $\pm 5 \cdot 10^{-6}$  г. Вакуумная система установки обеспечивала достижение остаточного давления 0.1 Па за  $62 \pm 10$  с. Надежность работы установки проверяли по эталонной бензойной кислоте марки К-1 (содержание основного компонента – 99.995 % мол.) в серии из десяти опытов по определению температурной зависимости давления пара в интервале 312-342К.

Результаты измерений обрабатывали методом наименьших квадратов и представили в форме линейного уравнения:  $\ln P(\text{Па}) = A + B/T$ , в котором  $A = \Delta_{\text{sub}}S^\circ/R$ , а  $B = -\Delta_{\text{sub}}H^\circ/RT$ .

Результаты расчетов параметров процесса сублимации приведены в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара, стандартные энтальпии и энтропии сублимации исследованных соединений.**

В-во	$\Delta T$ , К	A	$-B \cdot 10^{-2}$ , К	$\rho$	$\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(T)$ кДж/моль	$\Delta_{\text{sub}}S^{\circ}(T)$ Дж/(мольК)
I	379.6-404.3	38.1±1.9	133.2±7.6	0.9960	110.7±6.3	317±16
II	396.7-425.9	40.0±1.9	168.0±8.0	0.9977	139.7±6.7	332±16
III	394.3-421.8	46.7±1.6	180.7±6.6	0.9987	150.2±5.5	388±13
IV	389.3-421.1	44.2±2.2	178.9±9.2	0.9968	148.7±7.6	368±19
V	395.3-425.2	45.6±2.0	186.0±8.1	0.9977	154.6±6.7	379±16

**Таблица 2. Стандартные энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сублимации при 298.15 К**

Соединение	$\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(298.15\text{K})$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{sub}}S^{\circ}(298.15\text{K})$ , Дж/(мольК)	$\Delta_{\text{sub}}G^{\circ}(298.15\text{K})$ , кДж/моль
I	113.8±6.3	326±16	16.7±7.9
II	144.5±6.7	346±16	41.4±8.2
III	154.6±5.5	400±13	35.4±6.7
IV	152.6±7.6	379±19	39.7±9.5
V	160.0±6.7	394±16	42.6±8.2

Применение известных групповых вкладов [3] к расчету энтальпий сублимации исследованных производных акриловой кислоты привело к получению переопределенной системы из пяти линейных уравнений с двумя неизвестными, решение которой позволило определить неизвестные энтальпии сублимации (кДж/моль) группы ( $-\text{CH}=\text{}$ )  $33 \pm 5$  и фуранового ядра ( $-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}-$ )  $30 \pm 5$ .

### Литература

1. Гаврилин М.В. // Химико-фармацевтический журнал. 2001. №1. С. 33-37.
2. Патент РФ 2039044. Производные акриловой кислоты.
3. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука. 1981. 216 с.