

Термодинамические характеристики насыщенных растворов 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида и 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновой кислоты в полярных растворителях

По температурной зависимости растворимости кристаллических 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида и 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновой кислоты определены энтальпия и энтропия их растворения в диметилкетоне, изо-пропанол и этилацетате.

The enthalpies and entropies of dissolution of crystalline 5-(2-nitrophenyl)furan-2-carbaldehyde and 5-(2-nitrophenyl)furan-2-carboxylic acid in isopropanol and ethylacetate were calculated from the dependence of solubility on the temperature.

5-(2-Нитрофенил)-фуран-2-карбальдегид и 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновая кислота используются в качестве исходных веществ при синтезе биологически активных соединений. Как известно, процессы синтеза и дальнейшую очистку полученных веществ проводят в органических растворителях, природа которых при этом играет существенную роль. Для характеристики взаимодействия компонентов в растворе используют термодинамические функции, а именно, по величине энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol}}H$) судят о степени взаимодействия компонентов раствора, а по изменению энтропии ($\Delta_{\text{sol}}S$) – о степени разупорядочения системы.

Энтальпию и энтропию растворения 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида и 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновой кислоты в насыщенных растворах определяли по температурной зависимости их растворимости в органических растворителях с различной полярностью. Аналитически зависимость растворимости твердого тела в жидкости приближенно выражается уравнением Шредера. Кроме того, величины растворимости в неводных растворителях представляют самостоятельный интерес.

Для исследований 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегид синтезировали используя в качестве исходных веществ фурфурол, хлорид меди (II), ацетон а также, раствор аренидазоний хлорида, полученный диазотированием 2-нитроанилина. Полученный продукт отфильтровывали и перекристаллизовали из спирта. При синтезе 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновой кислоты вместо фурфурола использовали фуран-2-карбоновую кислоту. Чистоту вещества (99,8 %, мол.) подтверждали хроматографически. В качестве растворителей использовали диметилкетон, изо-пропанол и этилацетат. Перед проведением опытов растворители очищали фракционной перегонкой с последующей идентификацией по показателю преломления; методом газожидкостной хроматографии установлено наличие в них не более 0,1%, масс примесей.

Растворение веществ проводили в герметичном стеклянном сосуде с тефлоновой мешалкой и термометром. Температуру воды в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,1$ град. Скорость вращения мешалки составляла 50 об/мин., при этом вся твердая фаза находилась во взвешенном состоянии. В предварительных опытах установлено, что при выбранном режиме перемешивания во всех растворителях ощутимые изменения растворимости исчезают через 40-45 мин. Во всех последующих опытах насыщение растворов проводили в течении 60 минут при постоянном перемешивании.

При помощи пипетки с поршнем отбирали пробы (сериями из 2-3 образцов) и переносили в бюксы, предварительно взвешенные с точностью $\pm 0,0002$ г. Бюксы быстро закрывали и взвешивали, определяя, таким образом, массу насыщенного раствора. После

взвешивания бюксы приоткрывали и ставили сушиться до постоянной массы в термощкаф с температурой 333-343К. После сушки взвешивали массу сухого остатка кислоты и рассчитывали ее мольную долю. 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 убеждает в достижении равновесия. Кроме того, следует отметить, что растворение 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновой кислоты происходит с образованием суспензии и отбор пробы проводили после полного оседания взвешенных частиц.

Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов по линейной форме уравнения Шредера и представлены в таблице

$$\ln N_2 = -\Delta_{\text{sol}}H/RT + \Delta_{\text{sol}}S/R$$

где: $A = \Delta_{\text{sol}}S/R$, $B = \Delta_{\text{sol}}H/R$. Все погрешности наведены для уровня значимости 0,95.

Термодинамические параметры растворимости исследованных веществ в органических растворителях

Растворитель	Интервал		А	- В	n	$\Delta_{\text{sol}}H$ кДж/моль	$\Delta_{\text{sol}}S$ Дж/мольК
	Темпер., К	Конц., $\times 10^2$					
5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегид							
Диметилкетон	275,6-318,0	2,75-5,98	3560±135	9,27±0,45	31	29,6±1,1	77,1±3,7
<i>изо</i> -Пропанол	295,8-327,0	0,11-0,96	6732±224	15,95±0,71	33	56,0±1,9	132,6±5,9
Этилацетат	275,5-318,4	1,54-8,21	3317±117	7,83±0,39	36	27,58±0,97	65,1±3,2
5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновая кислота							
Диметилкетон	294,4-321,8	0,78-1,44	2388±229	3,26±0,74	44	19,8±1,9	27,1±6,1
<i>изо</i> -Пропанол	303,7-334,6	0,19-1,05	5129±346	10,7±1,1	48	42,6±2,8	88,9±9,1
Этилацетат	305,5-330,0	0,61-0,78	2789±322	3,6±1,0	41	23,2±2,7	29,9±8,3

Термодинамические параметры растворимости, представленные в таблице, характеризуют не только процесс образования раствора (смещение компонентов), но и фазовый переход кристаллической веществ в жидкую фазу раствора.

Довольно высокие значения параметров растворения исследуемых веществ в полярных растворителях связано с их способностью образовывать водородные связи с растворителем.