

УДК 544.35; 543.572.3

ЕНТАЛЬПІІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ 5-АРИЛФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГІДІВ

**В. Кочубей¹, Ю. Горак², І. Собечко¹,
Ю. Ван-Чин-Сян¹, Ю. Расвський¹, М. Пуняк¹**

¹ Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С.Бандери, 12, 79013 Львів, Україна;
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

Методом диференційно-термічного аналізу визначено термодинамічні параметри процесу плавлення та випаровування 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду, 5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду, 5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду, 5-(2-нітро-4-метилфеніл)-фуран-2-карбальдегіду, 5-(4-метокси-2-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду, 5-(2-метил-4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду, 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду. Виявлено відносну стабільність зміни питомої ентропії для 5-арилфуран-2-карбальдегідів та доведено можливість її використання для розрахунку ентальпії й ентропії плавлення для сполук, що містять одночасно бензолне та фуранове кільце.

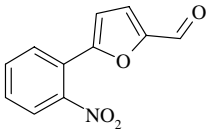
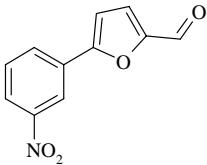
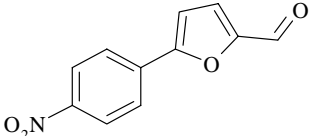
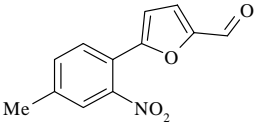
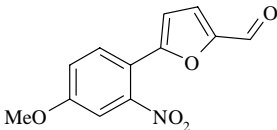
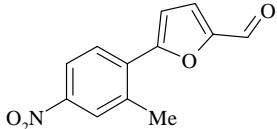
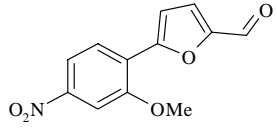
Ключові слова: фазові переходи, температура, ентальпія та ентропія плавлення, ентальпія випаровування, 5-арилфурфури.

Надійно визначені ентальпії фазових переходів, зокрема, ентальпії плавлення та випаровування, дають змогу оптимізувати процеси синтезу та переробки 5-арил-2-фуранкарбальдегідів. Сполуки цього ряду здебільшого використовують як вихідні речовини під час синтезу біологічно активних сполук, які виявляють антимікробну, протисудомну, протиракову, протитуберкулоstaticну дію [1].

Зразки нітропохідних 5-арилфуран-2-карбальдегідів синтезували у тришийковій колбі, оснащій мішалкою, крапельною лійкою і лічильником бульбашок, у яку вносили 0,2 моль фурфуролу, $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль купрум (II) хлориду та 1,1 моль диметилкетону. До одержаного розчину під час інтенсивного перемішування поступово додавали розчин арендіазоній хлориду, одержаний діазотуванням 0,21 моль відповідного аміну. Після закінчення виділення азоту синтезовані продукти відфільтровували (сполуки з електроноакцепторними замісниками в ароматичному ядрі) або виділяли перегонкою у вакуумі (сполуки з електронодонорними замісниками в ароматичному ядрі) та перекристалізували зі спирту чи з суміші розчинників спирт–ДМФА. Вихід, молекулярна маса, структурна формула та назва досліджуваних речовин наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики досліджуваних речовин

Номер сполуки	Структурна формула та назва	Вихід, %	ММ, г/моль
I	 5-(2-Нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід	35	217,180
II	 5-(3-Нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід	51	217,180
III	 5-(4-Нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід	60	217,180
IV	 5-(2-Нітро-4-метилфеніл)-фуран-2-карбальдегід	30	231,208
V	 5-(2-Нітро-4-метоксифеніл)-фуран-2-карбальдегід	35	247,204
VI	 5-(2-Метил-4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід	28	231,208
VII	 5-(2-Метокси-4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід	27	247,204

Для досліджень використовували зразки речовин, одержані після 3 та 4 кратної перекристалізації. Індивідуальність сполук опосередковано підтверджена сталістю температур початку плавлення, ентальпіями плавлення та випаровування взірців, узятих на різних ступенях очищення.

Ентальпії фазових переходів, а саме: плавлення $\Delta_{fus}H$ та випаровування $\Delta_{vap}H$, визначали за даними диференційно-термічного аналізу (ДТА) з використанням дериватографа Q-1500 D системи Paulik–Paulik–Erdei. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 3 К/хв в атмосфері повітря. Судячи з отриманих дериватограм, під час процесу плавлення більшість взірців досліджуваних альдегідів втрачають масу, тому розрахунок $\Delta_{fus}H$ виконували за термохімічним рівнянням [2], у якому врахована поправка на втрату маси зразка під час плавлення:

$$K \cdot S = q_{fus} + q_{vap} = m_o \cdot \Delta_{fus}H + \Delta m_{vap} \cdot \Delta_{vap}H \quad (1)$$

де q_{fus} і q_{vap} – кількість теплоти, яка поглинається під час плавлення та випаровування зразка, відповідно, Дж, m_o – маса зразка на той час коли зразок починає плавитися, г, Δm_{vap} – втрата маси зразка (маса пари, г) за період, який враховували під час визначення площі піка S (К·с) під кривою ДТА; $\Delta_{fus}H$ і $\Delta_{vap}H$ – питомі ентальпії плавлення і випаровування речовини за температури плавлення, Дж/г; K – коефіцієнт теплопередачі, який визначає відповідність між тепловим ефектом процесу та відгуком у вигляді площі піка під кривою ДТА, Дж/К·с.

Коефіцієнт теплопровідності комірки дериватографа визначали з використанням очищених взірців нітрату срібла, біфенілу, адипінової та бензойної кислот, температура плавлення яких була в межах від 342,9 до 482,8 К. Температурну залежність коефіцієнта теплопровідності задовільно описують поліномом другого степеня [3]:

$$K \cdot 10^2 = 3,668 - 1,128 \cdot 10^{-2}T + 2,723 \cdot 10^{-5}T^2; \quad S^2 = 5,96 \cdot 10^{-7}$$

Значення $\Delta_{vap}H$ альдегідів, які враховували під час обчислення $\Delta_{fus}H$, визначали за температурною залежністю швидкості випаровування $V = \Delta m / \Delta \tau$ в температурному інтервалі ($T_1 - T_2$), де речовини перебували в рідкому агрегатному стані. Інтегральну криву втрати маси зразка диференціювали через кожні 30 с. Температурну залежність швидкості випаровування речовин аналізували в координатах рівняння Арреніуса $\ln V = A - B/T$, де $B = E_{акт}/R$. Оскільки конденсація пари за наявності рідкої фази є практично безактиваційним процесом, то можна припустити рівність ентальпії активації цього процесу з ентальпією випаровування речовини, тобто $E_{акт} + RT_m = \Delta_{vap}H$, де T_m – середня температура інтервалу, в якому досліджували $\Delta_{vap}H$. У табл. 2 наведено значення ентальпій випаровування 5-арилфуран-2-карбальдегідів. Тут і далі похибки зображені через стандартне відхилення.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри процесу випаровування 5-арилфуран-2-карбальдегідів

Сполука	T_1-T_2 , К	$\Sigma \Delta m' \cdot 10^3$, г	A	-B, К	$\Delta_{\text{вар}}H$, кДж/моль
I	447,6–489,1	1,57	12,31	6956	60,89
	453,6–521,7	10,5	12,51	7053	61,69
Середнє значення:					61,29±0,40
II	443,0–490,6	1,96	12,39	7247	63,82
	436,1–494,1	2,15	13,75	7599	66,74
Середнє значення:					65,3±1,5
III	490,2–540,4	9,31	16,04	9382	77,59
	501,0–557,4	13,7	15,25	8852	81,99
Середнє значення:					79,8±2,2
IV	413,2–466,2	3,71	17,33	8874	76,93
	411,9–467,4	3,38	16,96	8778	72,98
Середнє значення:					75,0±2,0
V	385,9–419,6	0,10	23,37	11478	98,52
	402,8–454,2	2,07	21,50	10768	92,62
Середнє значення:					95,6±2,9
VI	455,8–477,6	3,43	20,39	10069	87,38
	458,7–476,5	0,88	19,29	10151	88,06
Середнє значення:					87,72±0,34
VII	546,3–564,2	17,5	18,9	10590	92,13
	546,0–558,3	8,7	17,5	9913	86,50
Середнє значення:					89,3±2,8

Примітка: $\Sigma \Delta m'$ – сумарна втрата маси вірця у зазначеному температурному інтервалі.Температури плавлення T_{fus} 5-арилфуран-2-карбальдегідів та їхні $\Delta_{\text{fus}}H$ розраховані за рівнянням (1), наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Ентальпії плавлення 5-арилфуран-2-карбальдегідів

Номер вірця	m_0 , г	$\Delta m_{\text{вар}}$, г	S, К·с	$q_{\text{вар}}$, Дж	$\Delta_{\text{fus}}H$, кДж/моль
I	2	3	4	5	6
I; $T_{\text{fus}} = 368,3 \pm 1,0$ К; $K = 0,03207$ Дж/К·с					
1	0,2011	0,0003	1014,3	0,0810	35,04
2	0,0993	0,0002	459,2	0,0671	32,07
3	0,1937	0,0001	947,2	0,0275	34,03
4	0,1920	0,0006	898,7	0,1655	32,42
Середнє значення:					33,39 ± 0,70
II; $T_{\text{fus}} = 428,6 \pm 1,0$ К; $K = 0,045249$ Дж/К·с					
1	0,1019	0,0001	452,2	0,0300	36,91
2	0,1399	0,0001	595,9	0,0300	35,45
3	0,1722	0,0007	947,2	0,21	36,58
Середнє значення:					36,31 ± 0,44
III; $T_{\text{fus}} = 479,8 \pm 1,0$ К; $K = 0,045249$ Дж/К·с					
1	0,2000	0,0015	846,4	0,5511	40,10
2	0,2035	0,0057	893,1	2,0783	40,91
3	0,1977	0,0043	810,6	1,5797	38,56
Середнє значення:					39,86 ± 0,69

Закінчення табл. 3

1	2	3	4	5	6
IV; $T_{fus} = 379,2 \pm 1,2$ К; $K = 0,03306$ Дж/К·с					
1	0,2003	0,0006	740,1	0,2053	28,00
2	0,1998	0,0007	744,0	0,2182	28,20
Середнє значення:					$28,10 \pm 0,10$
V; $T_{fus} = 372,0 \pm 1,0$ К; $K = 0,0324$ Дж/К·с					
1	0,1894	0,0003	853,4	0,1075	35,96
2	0,2010	0,0001	899,4	0,0190	35,82
Середнє значення:					$35,89 \pm 0,07$
VI; $T_{fus} = 440,4 \pm 1,3$ К; $K = 0,03982$ Дж/К·с					
1	0,1998	0,0056	783,3	2,13	33,63
2	0,2026	0,0023	809,0	0,89	35,74
Середнє значення:					$34,7 \pm 1,1$
VII; $T_{fus} = 490,9 \pm 1,5$ К; $K = 0,04692$ Дж/К·с					
1	0,1962	0,0124	718,0	4,47	36,80
2	0,1961	0,0100	703,2	3,60	37,06
Середнє значення:					$36,93 \pm 0,13$

Зміну ентропії за температури плавлення $\Delta_{fus}S$ розраховували з рівняння $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H/T_{fus}$, отримані результати наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Термодинамічні параметри процесу плавлення 5-арилфуран-2-карбальдегідів

Речовина	T_{fus} , К	$\Delta_{fus}H$	$\Delta_{fus}S$	
		кДж/моль	Дж/моль·К	Дж/г·К
I	$368,3 \pm 1,0$	$33,39 \pm 0,70$	$90,7 \pm 1,2$	$0,417 \pm 0,002$
II	$428,6 \pm 1,0$	$36,31 \pm 0,44$	$84,7 \pm 1,1$	$0,390 \pm 0,005$
III	$479,8 \pm 1,0$	$39,86 \pm 0,69$	$83,1 \pm 1,2$	$0,383 \pm 0,002$
IV	$379,2 \pm 1,2$	$28,10 \pm 0,10$	$74,1 \pm 1,2$	$0,321 \pm 0,005$
V	$372,0 \pm 1,0$	$35,89 \pm 0,07$	$96,5 \pm 1,0$	$0,390 \pm 0,004$
VI	$440,4 \pm 1,3$	$34,7 \pm 1,1$	$78,8 \pm 1,7$	$0,341 \pm 0,007$
VII	$490,9 \pm 1,5$	$36,93 \pm 0,13$	$75,2 \pm 1,5$	$0,304 \pm 0,006$

Зазначимо також, що для низки сполук, у яких процес плавлення супроводжується термоокисною деструкцією, визначити експериментально $\Delta_{fus}H$ не вдається. У таких випадках використовують наближені емпіричні методи розрахунку [4, 5]. У попередніх дослідженнях [5] ми з'ясували, що питома зміна ентропії за температури плавлення $\Delta_{fus}S$ є порівняно сталою для певного класу речовин. Наприклад, для сполук, які містять фурановий цикл, $\Delta_{fus}S = 0,576 \pm 0,040$ Дж/г·К, а для ароматичних вуглеводнів та їхніх похідних – $0,383 \pm 0,022$ Дж/г·К. Значення $\Delta_{fus}H$ Дж/моль, згідно з запропонованою методикою, розраховують за рівнянням $\Delta_{fus}H = T_{fus} \cdot \Delta_{fus}S$. Досліджувані 5-арилфуран-2-карбальдегіди можна одночасно вважати похідними як фурану, так і бензолу, адже їхні молекули одночасно містять фуранове та бензольне кільця. Згідно з виконаними розрахунками (див табл. 4), середнє значення $\Delta_{fus}S = 0,364 \pm 0,016$ Дж/г·К.

Для перевірки обчисленого значення зміни питомої ентропії для етил-4-(5-формілфуран-2-іл)бензоату ($M = 244,246$ г/моль; $T_{fus} = 386,1 \pm 1,5$ К; $\Delta_{fus}H = 33,5 \pm 1,5$ кДж/моль виконано розрахунок мольних величин: $\Delta_{fus}S_{386,1} = (0,364 \pm 0,016) \cdot 244,246 = 88,9 \pm 3,9$ Дж/моль·К та $\Delta_{fus}H_{386,1} = (88,9 \pm 3,9) \cdot 386,1 = 34,3 \pm 1,5$ кДж/моль.

Одержане значення $\Delta_{fus}H$ збігається в межах похибки експериментально визначеної та розрахованої величини, отже, визначену стабільність можна використовувати для приблизного оцінювання $\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$ для речовин, молекули яких містять одночасно фуранове та бензольне кільця.

1. Karateev A., Koryagin A., Litvinov D. et al. New network polymers based on furfuryl glycidyl ether // Chemistry & Chemical Technology, 2008. Vol. 2. N 1. P. 19–26.
2. Кочубей В. В., Собечко И. Б., Величкова Н. И., и др. 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 г. СПб., 2013. С. 312.
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 // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1885–1892.
4. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука 1981. 216 с.
5. 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 хим. технологии. 2013. № 4. С. 12–19.

ENTHALPIES OF PHASE TRANSITIONS OF 5-ARYLFURAN-2-CARBALDEHYDES

V. Kochubey¹, Yu. Horak², I. Sobechko¹, Yu. Van Chin Syan¹,
Yu. Rayevskyy¹, M. Punyak¹

¹National University “Lviv Polytechnic”
S. Bandera Str., 12, 79013, Lviv, Ukraine;
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

²Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

According to differential thermal analysis the thermodynamic parameters of melting and evaporation process (kJ/mol) of 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde ($\Delta_{vap}H_{484,6} = 61,29 \pm 0,40$; $\Delta_{fus}H_{368,3} = 33,39 \pm 0,70$), 5-(3-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde ($\Delta_{vap}H_{465,1} = 65,3 \pm 1,5$; $\Delta_{fus}H_{428,6} = 36,31 \pm 0,44$), 5-(4-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde ($\Delta_{vap}H_{523,8} = 79,8 \pm 2,2$; $\Delta_{fus}H_{479,8} = 39,86 \pm 0,69$), 5-(2-nitro-4-methylphenyl)-furan-2-carbaldehyde ($\Delta_{vap}H_{439,6} = 75,0 \pm 2,0$; $\Delta_{fus}H_{379,2} = 28,10 \pm 0,10$), 5-(4-methoxy-2-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde ($\Delta_{vap}H_{420,1} = 95,6 \pm 2,9$; $\Delta_{fus}H_{372,0} = 35,89 \pm 0,07$), 5-(2-methyl-4-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde ($\Delta_{vap}H_{466,7} = 87,72 \pm 0,34$; $\Delta_{fus}H_{440,4} = 34,7 \pm 1,1$), 5-(2-methoxy-4-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde ($\Delta_{vap}H_{555,6} = 89,3 \pm 2,8$; $\Delta_{fus}H_{490,9} = 36,93 \pm 0,13$) were determined.

The magnitude of changes in specific entropy of 5-arylfuran-2-carbaldehydes established its relative permanence. The relatively constant specific entropy change for 5-arylfuran-2-carbaldehydes ($\Delta_{fus}S = 0,364 \pm 0,016$ J/g·K) was established and the possibility of using the calculated values for the approximate determination of the entropy change during melting and enthalpy change during melting at the melting temperature for compounds containing both benzene and furan fragment in the molecule was shown.

Key words: phase transitions, temperature, enthalpy and entropy of melting; enthalpy of vaporization; 5-arylfurfurals.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014