

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 547.979

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ В ДМФА И ЭТАНОЛЕ
МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛИНДЕНА-2
С ФРАГМЕНТАМИ НАФТИЛЕНДИАМИНА

© 2019 г. Г. Р. Березина^{а,*}

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Ивановский государственный химико-технологический университет”, 153000, Иваново, Россия

*e-mail: berezina@isuct.ru

Поступила в редакцию 04.07.2018 г.

После доработки 04.07.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

Методом изотермического насыщения со спектрофотометрическим контролем концентрации определена растворимость соединений на основе 1-имино-2-фенил-1*H*-инден-3-амина с фрагментами 1,4-нафтилендиамин и 1,4-диаминонафтиленсульфо кислоты в ДМФА и этаноле при 298–318 К. Обсуждены закономерности растворения продуктов конденсации состава 1:2, 2:1 и 2:2 в ДМФА и этаноле. Рассчитаны термодинамические параметры растворения синтезированных соединений.

Ключевые слова: макроциклические соединения, растворимость, термодинамические характеристики растворения, сольватация

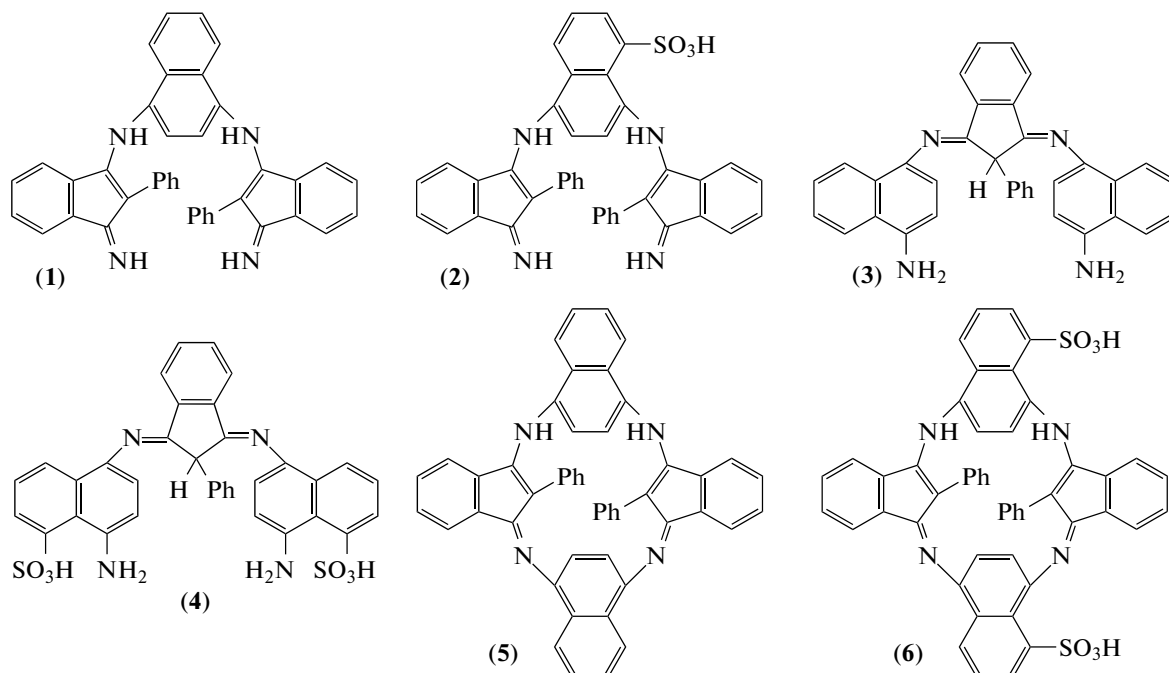
DOI: 10.1134/S0044453719050054

Синтез веществ с практически полезными свойствами является одной из основных задач современной химии. Очевидно, что прикладному применению любых новых соединений предшествует всестороннее исследование их свойств. Макроциклы являются частицей этой обширной области научного поиска.

К настоящему времени синтезированы самые

разнообразные макроциклические соединения, их производные с простыми и сложными электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в фенильных и бензольных ядрах [1–7].

Данная работа посвящена определению растворимости в ДМФА и этаноле в интервале температур 298–318 К ряда макроциклических соединений:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные элементного анализа получены на приборе CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series. С целью определения оптических свойств измеряли спектры поглощения в УФ- и видимой областях (350–800 нм) на приборе HitachiU-2010. Измерения спектров соединений проводили в виде растворов соединений в различных растворителях при комнатной температуре (20–25°C). Инфракрасные спектры регистрировали с твердых образцов на приборе Avatar 360 FT-IRTSR в области 400–4000 см⁻¹. Для снятия ИК-спектров использовался метод таблетирования вещества с KBr. Содержание исследуемого образца 0.7–0.8% от массы KBr. ЯМР-исследования выполнены на приборе AVANCE III-500 производства Bruker BioSpin GmbH (Германия). Спектры ЯМР ¹H растворов образцов регистрировали в ДМФА-d⁷.

N,N'-Бис[1-имино-2-фенил-1H-инден-3-ил]-1,4-нафтилендиамина (1). Смесь 0.05 г (0.11 ммоль) аминокимина 2-фенилиндена-2 и 0.018 г (0.11 ммоль) 1,4-нафтилендиамина нагревали в 7 мл этилового спирта при кипении 27 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровали и высушивали при 80°C. Выход: 0.065 г (90% от теоретического), порошокобразное вещество коричневого цвета, растворимо в ацетоне, хлороформе, этаноле, ДМФА. ИК-спектр: ν , см⁻¹: 1088 (C–N); 1243 (C–C); 1513 (C=N); 1605 (C=C); 2921 (C–H); 3436, 3464 (N–H). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 7.85–7.79 м (8H); 7.49–7.43 м (6H); 7.41 д (4H, J 9.0 Гц); 7.13 с (4H); 6.87 д (6H, J 6.6 Гц).

Найдено, %: C 81.2; H 6.28; N 8.49.

C₄₀H₂₈N₄

Вычислено, %: C 85.1; H 5.0; N 9.9.

5,8-Бис[1-имино-2-фенил-1H-инден-3-ил]амино-1-нафтиленсульфокислоты (2) получили аналогично из 0.1 г (0.23 ммоль) аминокимина 2-фенилиндена-2 и 0.054 г (0.23 ммоль) 1,4-диаминонафтиленсульфокислоты время реакции – 30.5 ч. Выход: 0.066 г (36.99% от теоретического), порошокобразное вещество коричневого цвета, растворимо в ацетоне, хлороформе, этаноле, ДМФА. ИК-спектр: ν , см⁻¹: 720 (C–S); 757 (S–O); 1115 (C–C); 1118 (C–N); 1361 (S=O); 1544 (C=N); 1603 (C=C); 2908 (OH); 2922 (C–H); 3168 (N–H).

Найдено, %: C 72.24; H 3.38; N 8.08; S 4.90; O 7.82.

C₄₀H₂₇N₄SO₃

Вычислено, %: C 74.65; H 4.20; N 8.71; S 4.97; O 7.47.

N'-[(1,3)-3-(4-Амино-1-нафтиленил)имино]-2,3-дигидро-2-фенил-1H-инден-1-илиден]-1,4-нафтилендиамина (3) получили аналогично из 0.05 г

(0.23 ммоль) аминокимина 2-фенилиндена-2 и 0.0718 г (0.45 ммоль) 1,4-нафтилендиамина время реакции – 31 ч. Выход: 0.103 г (90% от теоретического), порошокобразное вещество коричневого цвета, растворимо в ацетоне, хлороформе, этаноле, ДМФА. ИК-спектр: ν , см⁻¹: 1045 (C–N); 1205 (C–C); 1509 (C=N); 1658 (C=C); 2918 (C–H); 3419 (NH₂).

Найдено, %: C 82.4; H 6.26; N 10.69.

C₃₅H₂₆N₄.

Вычислено, %: C 83.66; H 5.18; N 11.16.

8-Амино-5-[[4-амино-5-сульфо-1-нафтиленил]имино]-2,3-дигидро-2-фенил-1H-инден-1-илиден]амино-1-нафтиленсульфокислота (4) получили аналогично из 0.05 г (0.23 ммоль) аминокимина 2-фенилиндена-2 и 0.108 г (0.45 ммоль) 1,4-диаминонафтиленсульфокислоты время реакции – 30 ч. Выход: 0.13 г (87% от теоретического), порошокобразное вещество коричнево-красного цвета, растворимо в ацетоне, хлороформе, этаноле, ДМФА, воде. ИК-спектр: ν , см⁻¹: 489 (C–S); 619 (S–O); 999 (C–N); 1148 (C–C); 1384 (S=O); 1588 (C=N); 1616 (C=C); 2923 (C–H); 3240 (OH); 3417, 3480 (NH₂).

Найдено, %: C 62.73; H 5.35; N 7.50; S 8.89; O 15.85.

C₃₅H₂₆N₄S₂O₆

Вычислено, %: C 63.44; H 3.93; N 8.46; S 9.67; O 14.50.

(Цикло-бис-(1-имино-2-фенил-1H-инден-3-ил)-1,4-нафтилена) (5). Смесь 0.22 г (0.7 ммоль) 1,4-нафтилендиамина, 0.3 г (0.68 ммоль) аминокимин 2-фенилиндена-2 нагревали в 7 мл ДМФА 43 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровали и высушивали при 100°C. Выход: 0.2 г (42% от теоретического), порошокобразное вещество темно-оранжевого цвета, т.пл. 150–152°C, растворимо в ацетоне, хлороформе, этаноле, ДМФА. ИК-спектр: ν , см⁻¹: 1001 (C–C); 1361 (C–N); 1545 (C=C); 1629 (C=N); 2922 (C–H); 3452 (N–H).

Найдено, %: C 85.78; H 4.77; N 7.49.

C₅₀H₃₂N₄.

Вычислено, %: C 87.21; H 4.65; N 8.14.

(Цикло-бис-(1-имино-2-фенил-1H-инден-3-ил)-1,4-нафтиленсульфокислоты) (6) получили аналогично из 0.25 г (0.57 ммоль) аминокимин 2-фенилиндена-2 и 0.27 г (0.57 ммоль) 1,4-диаминонафтиленсульфокислоты время реакции – 49 ч. Выход: 0.37 г (76.9% от теоретического), порошокобразное вещество коричневого цвета, растворимо в ацетоне, хлороформе, этаноле, ДМФА. ИК-спектр: ν , см⁻¹: 655 (C–S); 755 (S–O); 1113

(S=O); 1259 (C–C); 1340 (C–N); 1503 (C=C); 1591 (C=N); 2848, 2918 (OH); 3452 (N–H).

Найдено, %: C 69.8; H 4.1; N 6.6; S 6.8; O 11.3.
C₅₀H₃₂N₄S₂O₆.

Вычислено, %: C 70.76; H 3.77; N 6.60; S 7.55; O 11.32.

Растворимость (равновесную концентрацию) соединений **1–6** определяли в интервале температур 298–318 К методом изотермического насыщения со спектрофотометрическим контролем концентрации [8].

Равновесную концентрацию раствора рассчитывали (как среднюю из трех опытов) из соотношения, приведенного ниже.

$$S = C_x = \frac{Dn}{\epsilon l},$$

где S – растворимость синтезированных макроциклов, C_x – равновесная концентрация раствора, D – оптическая плотность раствора, n – число раз разбавления, l – толщина светопоглощающего слоя, см, ϵ – молярный коэффициент погашения, определенный как среднее из трех величин, полученных для растворов с известной концентрацией. В качестве аналитических были выбраны длины волн в максимуме полосы поглощения, представленные в табл. 1. Термодинамические характеристики процесса растворения макрогетероциклов рассчитывали из известных соотношений химической термодинамики [9]:

$$\Delta H^0 = 8.314(T_2 T_1 / T_2 - T_1) \ln(S_2 / S_1), \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln S_{298}^0, \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T, \text{ Дж/(моль К)},$$

где S_1 и S_2 – значения равновесной растворимости при T_1 и T_2 соответственно, R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль К).

Систематическая ошибка в определении растворимости, обусловленная погрешностью в определении молярного коэффициента погашения, составила 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Макроциклические соединения **1–6** представляют собой порошкообразные вещества с различными оттенками коричневого цвета. Данные по растворимости приведены в табл. 1, а термодинамические параметры растворения в табл. 2.

Растворители ДМФА и этанол, выбранные для исследования, являются полярными: ДМФА – растворитель с ярко выраженной электронодонорной способностью (донорное число по Гутману $DN = 26.6$), этанол – растворитель с преиму-

щественно электроноакцепторной функцией ($AN = 37.1$).

Природа растворителя определяет так называемый “выбор” центра сольватации. Центрами сольватации в молекуле макроциклов может быть сопряженная система π -электронов макрокольца в целом, а также различные функциональные заместители. Имеющиеся в молекуле макроцикла центры специфической и универсальной сольватации определяют ее специфику и поведение в растворе [10].

В результате сольватации образуются сольваты постоянного и переменного состава. Время жизни сольватов определяется характером и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий. В соответствии с типами межмолекулярных взаимодействий выделяют неспецифическую и специфическую сольватации. Неспецифическая сольватация обусловлена ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Специфическая сольватация проявляется вследствие электростатических взаимодействий, координационных и водородных связей [11].

Важнейшие термодинамические характеристики сольватации – энтальпия (ΔH_c) и энергия Гиббса (ΔG_c), связанные соотношением: $\Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c$, где ΔS_c – энтропия сольватации. Энтальпия сольватации определяет тепловой эффект внедрения молекулы растворенного вещества в растворитель, а энергия Гиббса определяет растворимость вещества.

Растворение вещества в растворителе сопровождается разрушением кристаллической решетки и сольватацией, это сказывается на энтальпии растворения, а изменение структурных параметров системы в целом отражается на энтропии растворения. Оба этих термодинамических параметра одинаково определяют суммарное изменение свободной энергии (изобарно-изотермического потенциала) в процессах сольватации.

Растворимость соединений **1–6** в ДМФА и этаноле составляет, в основном, 10^{-4} моль/л, за исключением растворимости в этаноле соединения состава 1 : 2 (**3** и **4**).

ДМФА–(CH₃)₂–NCHO диполярный растворитель, способный как к универсальной, так и специфической сольватации. Увеличение растворимости ($1 < 2 < 5$) в ДМФА – растворителя с выраженной протонноакцепторной функцией ($DN \approx 26$) происходит вследствие изменения протонизации NH-связей за счет электронных эффектов d – цепи сопряжения. Наиболее благоприятны условия сольватации у соединения (**3**).

При рассмотрении характера изменения растворимости синтезированных макроциклических соединений можно сделать вывод, что несмотря на имеющиеся центры специфической сольвата-

Таблица 1. Положение (λ , нм) и интенсивность ($\lg \epsilon$) полосы поглощения в электронных спектрах и полимерическая зависимость равновесной растворимости ($S \pm 0.04$ ммоль/л) синтезированных соединений

Соединение	Растворитель	λ , нм	$\lg \epsilon$	$S \pm 0.04$ ммоль/л		
				298 К	308 К	318 К
1	ДМФА	423	3.49	0.88	3.15	5.75
	Этанол	458	3.44	1.54	3.76	5.47
2	ДМФА	419	3.95	0.90	3.9	7.24
	Этанол	448	3.37	2.74	9.17	14.17
3	ДМФА	445	3.37	6.9	6.2	4.9
	Этанол	450	3.70	30.7	18.0	10.4
4	ДМФА	469	3.78	4.3	5.1	5.6
	Этанол	471	3.69	77.3	42.7	20.8
5	ДМФА	443	3.63	1.61	8.87	4.88
	Этанол	447	3.91	0.49	1.51	2.35
6	ДМФА	416	4.02	3.8	2.5	0.72
	Этанол	419	3.01	16.8	15.8	14.1

ции, они по-видимому, стерически экранированы от взаимодействия с молекулой ДМФА. ДМФА как полярный апротонный растворитель в ряде случаев лучше сольватирует соединения за счет универсальных ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Спирт, вследствие своей высокой структурированности за счет сетки Н-связей является хорошим растворителем для соединений **3** и **4**. В целом, растворимость растет в ряду соединений $5 < 1 < 2 < 6 < 3 < 4$, вследствие наличия в соединениях сульфогрупп.

Наиболее благоприятны условия сольватации в этаноле соединений **3** и **4** состава 1 : 2. Растворимость в этаноле на порядок выше, по сравнению с ДМФА, по-видимому, это связано с наличием специфической сольватации с образованием водородных связей этанол–молекула **2** или **4** соответственно. С энергетической точки зрения процесс перехода макроциклов в этанол, вследствие структурированности последнего оказыва-

ется более выгоден, чем в ДМФА, на что указывают рассчитанные нами значения энергии Гиббса (табл. 2).

У макроциклов существенный вклад в энергию межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке вносят π – π -взаимодействия. Очевидно, что для осуществления взаимодействий этого типа межплоскостные расстояния молекул в кристалле должны быть минимальны. Отклонение молекулы макроцикла от планарности за счет функционального замещения или по иным причинам ослабляет межмолекулярные π – π -взаимодействия и уменьшает энергию кристаллической решетки соединения. Последнее должно приводить к уменьшению эндотермичности энтальпии растворения макроцикла.

Процесс растворения синтезированных макроциклических соединений имеет положительную температурную зависимость, за исключением соединений состава 1 : 2 (**3**, **4**) и макроцикла с сульфогруппами (**6**).

В результате взаимодействия соединений с этанолом за счет образования водородной связи растворимость 10^{-3} моль/л. При замыкании в цикл происходит перераспределение электронной плотности, и растворимость уменьшается на порядок. Процесс растворения соединений эндотермичен, происходит разупорядочивание системы, что сопровождается небольшим ростом энтропии растворения.

Исключение составляют соединения **3** и **4**. Процесс их растворения экзотермичен и происходит понижение энтропии растворения. Следовательно, упорядочивание системы за счет сольватации преобладает над разупорядочиванием за счет разрушения кристалла.

При растворении происходит переход между двумя кристаллическими формами, наблюдается высокая конформационная подвижность молекул в растворе и разрушение структуры растворителя.

Сопряженные макроциклические соединения имеют более низкие энергии межмолекулярных взаимодействий в кристалле, связанные с не-

Таблица 2. Термодинамические параметры растворения синтезированных макроциклических соединений **1–6** в ДМФА и этаноле при 298–318 К (ΔH^0 и ΔG^0 – кДж/моль, ΔS^0 – Дж/(моль К))

Растворитель	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0
	1			2			3		
ДМФА	73.4 ± 16	17.40	188	81.5 ± 21	17.38	215	-13.6 ± 4	12.3	-87
Этанол	49.5 ± 13	16.04	112	64.1 ± 19	14.62	166	-42.7 ± 1	8.63	-172
	4			5			6		
ДМФА	10.5 ± 2	13.5	-11	66.7 ± 12	15.93	170	-66.2 ± 23	13.8	-269
Этанол	-51.9 ± 5	6.34	-195	61.2 ± 17	18.88	142	-6.95 ± 2	10.2	-58

плоской структурой и конформационной жесткостью их молекул.

Невысокие величины ΔG , характеризующие суммарный вклад энтальпийной и энтропийной составляющих в процесс растворения, имеют примерно одинаковые значения, поэтому все молекулы имеют примерно одинаковую вероятность перехода из твердой фазы в раствор.

Таким образом, впервые оценена растворимость и термодинамические параметры растворения соединений **1–6** в ДМФА и этаноле в интервале температур 298–318 К.

Специфику и поведение в растворе исследуемых соединений определяют имеющиеся в молекуле центры специфической и универсальной сольватации.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березина Г.Р., Колесников Н.А., Смирнов Р.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 9. С. 42.
2. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П., Сироткина В.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. Вып. 10. С. 1782.
3. Куликов М.А., Воробьев Ю.Г., Berezina G.R., Степаненко В.А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 6. С. 1031.
4. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 447.
5. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Воробьева С.М., Садова М.В. // Там же. 2005. Т. 75. Вып. 6. С. 1017.
6. Березина Г.Р., Фомина И.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 3.
7. Березина Г.Р., Купцова К.Д., Березина Н.М. // Журн. орган. химии. 2015. Т. 51. Вып. 2. С. 279.
8. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 680.
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа. 1982. С. 320.
10. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. Л.: Химия, 1983. 102 с.
11. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.