

4-二甲氨基吡啶在 7 种有机溶剂中的溶解度关联与热力学分析

田原铭¹ 李金焕¹ 李春雷² 赵建国³ 李宏冰⁴ 李群生^{1*}

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国神华煤制油化工有限公司, 北京 100011;

3. 中国石油辽阳石化分公司, 辽宁 辽阳 111003; 4. 中国石油抚顺石化分公司, 辽宁 抚顺 113004)

摘 要: 通过激光动态法测定了 4-二甲氨基吡啶在乙醇、异丙醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯 7 种纯溶剂(278 ~ 323K 下)中的溶解度数据,分别使用 Apelblat 方程、NRTL 方程及 Wilson 方程 3 种热力学模型对目标体系的溶解度数据进行了关联,回归得到了相应的参数。比较 3 种模型的拟合结果发现,相对误差都不超过 5%,其中 Wilson 方程的关联效果最好,相对误差不超过 2.2%,DMAP 在 7 种目标溶剂中的溶解度随体系温度的升高而增大。另外计算了 4-二甲氨基吡啶在不同溶剂中热力学参数,其中溶解焓 ΔH_m 和溶解熵 ΔS_m 值均大于零,结果证明该溶解过程为吸热且不可逆。

关键词: 4-二甲氨基吡啶(DMAP); 溶解度; 模型关联

中图分类号: O624.6

引 言

4-二甲氨基吡啶(DMAP)是一种广泛应用于化学合成的新型高效催化剂,其在农药、染料、医药、香料等有机合成的酰化、烷基化、醚化及酯化等多种类型的反应中表现出较高的催化能力^[1-4],尤其在酰化催化方面,由于二甲氨基的给电子作用,能高效的激活吡啶环上氮原子的活性进行亲核取代反应^[5];与采用吡啶相比,反应速度能提高 $10^4 \sim 10^5$ 倍,具有反应速率高,用量少,反应条件温和,污染少,可重复利用等优点^[6-7],被冠以酰化反应的“超级催化剂”美誉^[8]。

近些年来,关于 DMAP 的应用研究越来越广泛,对其需求量也与日俱增,其结晶工艺的优化成为了人们的研究热点。而目前关于 DMAP 的溶解度研究还比较少,数据匮乏。本文采用激光动态技术^[9-11]测定 DMAP 在 7 种纯溶剂的溶解度,并用热力学模型进行关联比较,拟合得到了模型参数,为其工业结晶分离、提高目标产物纯度提供了理论基础

和数据支持。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

1.1.1 原料

乙醇、异丙醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯,分析纯,北京化工厂;4-二甲氨基吡啶,质量分数 0.99,北京华威锐科化工有限公司。

1.1.2 仪器

Sartorius CP124S 电子分析天平,德国 Sartorius 公司;玻璃夹套溶解釜,自制;99-1 型磁力搅拌器,江苏金坛市金华仪器厂;JDW-3 型激光电源,北京大学物理系;MPG-10C 型制冷和加热循环槽,上海一恒科技仪器有限公司。

1.2 DMAP 的溶解度测定

采用动态激光在线监测法测定 DMAP 的溶解度。把一定质量的溶剂,放在玻璃溶解釜内。激光发射器发射激光,平行射透溶解釜内的溶剂,由于溶解釜内固体颗粒的存在,溶液浑浊,使得透过溶解釜的激光强度减弱,光强信号显示在计算机上。随着磁子的搅拌,当固体颗粒完全溶解、溶液透明时,激光束的强度达到最大。玻璃夹套溶解釜的外层通有循环水,通过制冷和加热循环槽可以控制釜内温度,维持其恒定温度。不断在溶解釜中加入少量固体溶

收稿日期: 2014-08-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费(JL1101)

第一作者: 男,1981 年生,博士生

* 通讯联系人

E-mail: liqs@mail.buct.edu.cn

质(1~3 mg),若激光束的透过光强在计算机上显示回到了初始位置,则重复上述操作,直至激光束的透过光强无法达到最大值 95%,即为饱和点,准确记录此时的体系温度和加入的溶质质量。

为保证实验结果的准确性,每组实验重复测 3 次。所测得固体质量用摩尔分数 x_1 表示:

$$x_1 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \tag{1}$$

式中: m_1 、 m_2 分别为溶质和溶剂的质量, g; M_1 、 M_2 分别为溶质和溶剂的摩尔质量, g/mol。

溶质的模型关联值与实验值的相对偏差 D_r 为:

$$D_r = \frac{x_1 - x_1^{\text{cal}}}{x_1} \times 100\% \tag{2}$$

式中: x_1 、 x_1^{cal} 分别为实验和关联的溶质摩尔分数。

关联模型对实验数据的拟合效果可用平均相对偏差(δ)来表示,其定义为:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_{1i} - x_{1i}^{\text{cal}}}{x_{1i}} \right| \tag{3}$$

式中 N 为实验组数据点的数目。

1.3 关联模型

1.3.1 Apelblat 方程

Apelblat 经验方程的简化方程如下^[12]:

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \tag{4}$$

式中 A 、 B 、 C 为无因次参数; T 为绝对温度, K。

1.3.2 活度系数方程

活度系数方程在固-液相平衡体系中表达式为^[13]:

$$\ln \gamma_1 x_1 = -\frac{\Delta H_{\text{tr}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{tr}}} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \left(\frac{T_{\text{tr}}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \left(\frac{T_{\text{tr}}}{T} \right) \tag{5}$$

进一步简化后:

$$\ln \gamma_1 x_1 = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \tag{6}$$

式中: ΔC_p 为定压比热容差, J/(kg·K); T_m 为溶质的熔点, K; γ_1 为溶质的活度系数; ΔH_m 为溶质的溶解焓, kJ/mol; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

本文采用固液相平衡研究中经常用的 Wilson 和 NRTL 活度系数方程来对溶质的活度系数进行关联计算。

Wilson 方程^[14]

Wilson 方程在二元体系中的形式如下:

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right) \tag{7}$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right) \tag{8}$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right) \tag{9}$$

式中: λ_{ij} 为分子间相互作用能, J/mol; V_1 、 V_2 为溶质和溶剂的摩尔体积, cm³/mol。

NRTL 方程^[15]

NRTL 方程在二元体系中的形式如下:

$$\ln \gamma_i = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \tag{10}$$

其中

$$\tau_{12} = \left(\frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \right) \tag{11}$$

$$\tau_{21} = \left(\frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \right) \tag{12}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \tag{13}$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \tag{14}$$

$$\alpha_{12} = \alpha_{21} \tag{15}$$

式中: g_{ij} 为分子间相互作用能, J/mol; α_{12} 为可调参数, 由大量的二元体系实验数据发现, 一般取值 0.20~0.47, 本文取 $\alpha_{12}=0.2$ 较为合适。

1.4 溶解热力学分析

Van't Hoff 方程^[16]为:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_m^{\text{fus}}}{RT} + \frac{\Delta S_m^{\text{fus}}}{R} \tag{16}$$

式中: ΔH_m^{fus} 、 ΔS_m^{fus} 分别为固体溶质的摩尔熔化焓、摩尔熔化熵。

在实际溶液中, 常采用溶解热参数代替熔化参数, 于是得到如下关系式:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_m}{RT} + \frac{\Delta S_m}{R} \tag{17}$$

式中: ΔH_m 为溶解焓, kJ/mol; ΔS_m 为溶解熵, J/(mol·K)。

2 结果与讨论

2.1 实验装置准确性验证

本实验使用激光动态监测法测定萘在丙酮中的溶解度, 将其与文献[17]中数据进行比对, 对比结果如图 1 所示, 说明此装置可靠可用。

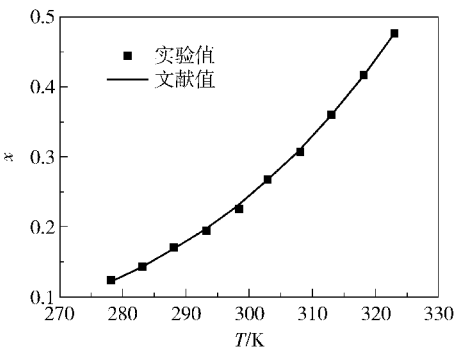


图1 萘在丙酮中溶解度的实验值与文献值对比
Fig.1 Experimental solubility values of naphthalene in acetone compared with literature values

2.2 DMAP 关联模型分析

DMAP 溶解度的实验数据用 Apelblat 方程, Wilson 方程和 NRTL 方程进行了关联 (ΔH_m^{fus} 、 T_m 通过 DSC 实验测量得到: $\Delta H_m^{fus} = 15220 \text{ J/mol}$, $T_m = 386.55 \text{ K}$), 回归得到的方程参数分别列于表 1 ~ 3 中。DMAP 在 7 种纯溶剂中溶解度曲线见图 2, 由图可以看出, DMAP 在醇中的溶解度要比在酯中的大, 在乙醇中的溶解度最大, 在乙酸异丁酯中的最小; 且溶解度随着温度的升高而增大。

表1 Apelblat 方程参数回归值

Table 1 Correlative parameters of the modified Apelblat equation for DMAP in pure solvents

溶剂	A	B	C
乙醇	-0.057	-1201.963	0.476
异丙醇	21.310	-2435.625	-2.571
乙酸甲酯	-4.008	-2759.910	1.824
乙酸乙酯	-66.418	203.980	11.002
乙酸丙酯	-47.375	-724.289	8.213
乙酸丁酯	-3.779	-2600.779	1.698
乙酸异丁酯	-53.103	-425.741	9.018

表2 NRTL 方程参数回归值

Table 2 Correlative parameters of the NRTL equation for DMAP in pure solvents

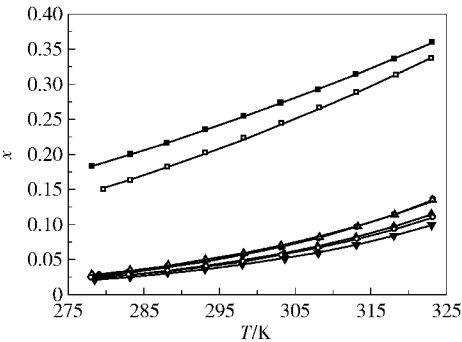
溶剂	$\Delta g_{12}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta g_{21}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
乙醇	9065.7	-4948.8
异丙醇	6195.6	-3600.8
乙酸甲酯	-978.1	5514.1
乙酸乙酯	222.3	4464.7
乙酸丙酯	-531.7	5260.2
乙酸丁酯	-3713.3	4647.6
乙酸异丁酯	-148.2	5110.2

3 个关联方程的关联效果比较列于表 4, 通过表 4 可以看出 3 个方程中 Wilson 方程关联效果最好 (最大偏差 - 1.985%)。用 Apelblat, NRTL 和 Wilson 方程关联的结果与相对偏差列于表 5。通过观察表 5 发现, 这 3 个方程都能很好的关联 DMAP 的溶剂度数据, 最大相对偏差不超过 5%。

表3 Wilson 方程参数回归值

Table 3 Correlative parameters of the Wilson equation for DMAP in pure solvents

溶剂	$\Delta\lambda_{12}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta\lambda_{21}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
乙醇	-4440	10413
异丙醇	-2900.2	5.3413
乙酸甲酯	2620.3	2176.7
乙酸乙酯	2920.1	2518.7
乙酸丙酯	3493.8	1740.1
乙酸丁酯	3366.4	1358.3
乙酸异丁酯	3886.3	1833.8



■ 乙醇; □ 异丙醇; ● 乙酸甲酯; ○ 乙酸乙酯; ▲ 乙酸丙酯; △ 乙酸丁酯; ▼ 乙酸异丁酯; — Apelblat 方程关联值。

图2 DMAP 在所选溶剂中的溶解度曲线

Fig.2 Correlative values between the modified Apelblat equation and experimental solubility values of DMAP in pure solvents

表4 用 3 种模型关联 DMAP 溶解度的平均偏差比较

Table 4 Deviations of solubility of the three correlation models for DMAP in pure solvents

溶剂	$\delta/\%$		
	Apelblat	NRTL	Wilson
乙醇	0.153	0.506	0.300
异丙醇	0.466	1.131	1.051
乙酸甲酯	1.592	1.068	1.039
乙酸乙酯	0.955	0.462	0.446
乙酸丙酯	0.681	0.83	0.752
乙酸丁酯	1.290	0.831	0.740
乙酸异丁酯	0.957	1.049	1.037

表 5 用 Apelblat 方程, Wilson 方程和 NRTL 方程关联 DMAP 在纯溶剂中的摩尔溶解度
Table 5 Mole fraction solubility of DMAP in solvent associated with Apelblat, Wilson and NRTL equation

溶剂	T/K	x_1	x_1^{cal}			$D_r/\%$		
			Apelblat	NRTL	Wilson	Apelblat	NRTL	Wilson
乙醇	278.15	0.183	0.183	0.185	0.184	-0.187	-0.896	-0.574
	283.23	0.200	0.200	0.200	0.200	0.083	-0.053	-0.013
	288.05	0.216	0.216	0.216	0.216	-0.126	0.087	-0.033
	293.15	0.235	0.235	0.233	0.234	0.209	0.759	0.480
	298.25	0.254	0.254	0.252	0.253	0.151	0.815	0.497
	303.10	0.273	0.273	0.271	0.272	0.147	0.797	0.489
	308.05	0.292	0.293	0.292	0.292	-0.269	0.153	-0.037
	313.08	0.314	0.314	0.314	0.314	-0.045	0.079	0.019
	318.15	0.336	0.337	0.338	0.337	-0.157	-0.548	-0.387
	323.15	0.360	0.359	0.363	0.362	0.154	-0.874	-0.472
异丙醇	279.70	0.150	0.152	0.153	0.153	-1.300	-1.790	-1.709
	283.25	0.163	0.164	0.164	0.164	-0.653	-0.618	-0.608
	288.15	0.182	0.182	0.181	0.181	0.162	0.727	0.667
	293.15	0.202	0.201	0.199	0.199	0.593	1.469	1.370
	298.25	0.223	0.221	0.219	0.220	0.711	1.677	1.569
	303.23	0.244	0.243	0.241	0.241	0.557	1.391	1.302
	308.25	0.266	0.265	0.264	0.264	0.332	0.838	0.789
	313.15	0.288	0.288	0.288	0.288	-0.029	-0.044	-0.024
	318.35	0.313	0.314	0.316	0.316	-0.175	-0.954	-0.853
	323.05	0.337	0.338	0.343	0.342	-0.150	-1.803	-1.620
乙酸甲酯	279.13	0.028	0.027	0.028	0.028	4.522	-1.390	-1.380
	283.00	0.032	0.031	0.033	0.032	1.929	-1.599	-1.528
	288.17	0.040	0.039	0.039	0.039	3.403	1.757	1.767
	293.15	0.047	0.047	0.047	0.047	0.194	0.794	0.814
	298.15	0.056	0.057	0.056	0.056	-1.166	0.822	0.802
	303.15	0.067	0.068	0.066	0.066	-1.539	1.037	0.958
	308.15	0.080	0.081	0.079	0.079	-1.562	0.923	0.804
	313.15	0.096	0.097	0.095	0.095	-0.556	0.851	0.712
	318.15	0.114	0.114	0.114	0.114	-0.110	-0.128	-0.238
	323.25	0.136	0.135	0.138	0.138	0.943	-1.380	-1.390
乙酸乙酯	278.05	0.024	0.023	0.024	0.024	3.544	0.699	0.520
	283.05	0.028	0.028	0.028	0.028	0.708	-0.918	-0.888
	288.18	0.034	0.033	0.034	0.034	1.633	0.696	0.776
	293.30	0.040	0.040	0.040	0.040	-0.242	-0.139	0.041
	298.15	0.047	0.047	0.047	0.047	-1.033	-0.225	-0.025
	303.22	0.056	0.057	0.056	0.056	-0.919	0.209	0.358
	308.10	0.066	0.067	0.066	0.066	-0.990	0.247	0.336
	313.20	0.079	0.079	0.078	0.078	0.009	0.689	0.689
	318.15	0.093	0.093	0.093	0.093	0.085	0.162	0.112
	323.25	0.110	0.110	0.111	0.111	0.387	-0.640	-0.711

续表 5

溶剂	T/K	x_1	x_1^{cal}			$D_V/\%$		
			Apelblat	NRTL	Wilson	Apelblat	NRTL	Wilson
乙酸丙酯	278.45	0.024	0.024	0.024	0.024	1.568	-1.394	-1.222
	283.25	0.029	0.028	0.029	0.029	2.039	0.338	0.428
	288.10	0.034	0.034	0.034	0.034	-0.281	-0.446	-0.376
	293.13	0.041	0.041	0.041	0.041	-0.089	0.621	0.601
	298.00	0.049	0.049	0.048	0.048	0.166	1.382	1.273
	303.53	0.059	0.059	0.058	0.059	-0.794	0.947	0.798
	307.98	0.069	0.069	0.068	0.068	-0.536	0.999	0.830
	313.05	0.082	0.082	0.082	0.082	-0.493	0.487	0.338
	318.05	0.097	0.097	0.097	0.097	-0.344	-0.387	-0.447
	323.00	0.115	0.114	0.116	0.116	0.504	-1.303	-1.202
乙酸丁酯	278.14	0.029	0.028	0.029	0.029	3.116	-1.498	-1.306
	283.20	0.035	0.034	0.035	0.035	2.178	-0.282	-0.202
	288.23	0.042	0.041	0.042	0.042	1.408	0.647	0.627
	293.15	0.050	0.050	0.049	0.049	0.832	1.287	1.188
	298.17	0.059	0.059	0.058	0.058	-0.434	1.028	0.869
	303.15	0.070	0.070	0.069	0.069	-0.480	1.245	1.047
	308.22	0.082	0.083	0.082	0.082	-1.598	0.292	0.112
	313.30	0.097	0.098	0.097	0.097	-1.252	-0.129	-0.260
	318.15	0.114	0.114	0.115	0.115	-0.359	-0.640	-0.670
	323.15	0.135	0.133	0.137	0.137	1.245	-1.261	-1.120
乙酸异丁酯	278.50	0.021	0.021	0.021	0.021	0.242	-2.138	-1.985
	283.20	0.025	0.025	0.025	0.025	0.048	-1.297	-1.206
	288.15	0.031	0.030	0.030	0.030	3.295	2.281	2.193
	293.10	0.036	0.036	0.036	0.036	0.448	0.619	0.530
	298.03	0.043	0.043	0.042	0.043	0.769	1.319	1.141
	303.65	0.051	0.052	0.051	0.051	-1.671	-0.279	-0.449
	308.05	0.059	0.060	0.059	0.059	-2.083	-0.640	-0.812
	313.10	0.071	0.071	0.071	0.071	-0.441	0.051	-0.139
	318.05	0.084	0.084	0.084	0.084	0.111	-0.416	-0.527
	323.03	0.099	0.099	0.100	0.100	0.466	-1.449	-1.388

2.3 溶解热力学分析

DMAP 在溶解过程中的热力学参数见表 6,从表 6 可以看出,DMAP 在 7 种溶剂中, ΔH_m 和 ΔS_m 均为正值。 $\Delta H_m > 0$ 表示 DMAP 在实验溶剂中的溶解过程是吸热过程, $\Delta S_m > 0$ 表示 DMAP 分子进入到溶剂中后扰乱了溶剂分子的排序,使得体系的混乱度增加,溶解过程不可逆。所以 DMAP 在 7 种溶剂中的溶解过程都为放热不可逆过程。

表 6 DMAP 溶解过程中的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters for the dissolution of DMAP in pure solvents

溶剂	$\Delta H_m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_m/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
乙醇	11.189	26.114
异丙醇	13.776	33.639
乙酸甲酯	27.585	68.663
乙酸乙酯	26.247	62.752
乙酸丙酯	26.882	65.152
乙酸丁酯	25.934	63.493
乙酸异丁酯	26.439	62.521

3 结论

(1) 3种关联模型中, Wilson方程的拟合相对偏差小于2.2%, 效果最好; 其次为NRTL方程, 拟合的相对偏差小于2.3%; Apelblat方程的相对偏差小于5%。

(2) DMAP在7种溶剂中的溶解度随体系温度的升高而增大, 且溶解度由大到小的顺序为: 乙醇 > 异丙醇 > 乙酸丁酯 > 乙酸甲酯 > 乙酸丙酯 > 乙酸乙酯 > 乙酸异丁酯。

(3) 根据化工热力学理论, 计算得到DMAP在7种溶剂中的溶解焓和溶解熵, $\Delta S_m > 0$ 且 $\Delta H_m > 0$ 说明溶解过程为不可逆吸热过程。

参考文献:

- [1] 孙卫东, 王小明, 单红岩, 等. 4-二甲氨基吡啶合成工艺的改进[J]. 内蒙古大学学报: 自然科学版, 2006, 37(3): 276-278.
Sun W D, Wang X M, Shan H Y, et al. Improvement of the synthetic technology of 4-dimethylaminopyridine[J]. Journal of Inner Mongolia University: Natural Science, 2006, 37(3): 276-278. (in Chinese)
- [2] Crittall M R, Rzepa H S, Carbery D R. Design, synthesis, and evaluation of a helicenoidal DMAP lewis base catalyst[J]. Organic Letters, 2011, 13(5): 1250-1253.
- [3] 孙继国, 周自成, 夏玲远. 4-二甲氨基吡啶(DMAP)在医药合成中的应用[J]. 沧州师范学院学报, 2014, 30(1): 49-53.
Sun J G, Zhou Z C, Xia L Y. The application of 4-dimethylaminopyridine(DMAP) in the pharmaceutical synthesis[J]. Journal of Cangzhou Normal University, 2014, 30(1): 49-53. (in Chinese)
- [4] 邓旭忠, 杨辉荣, 方岩雄, 等. 4-二甲氨基吡啶合成工艺条件优化[J]. 广东工业大学学报, 2002, 19(4): 73-76.
Deng X Z, Yang H R, Fang Y X, et al. Optimization of synthetic technology conditions for 4-dimethylamino-pyridine[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2002, 19(4): 73-76. (in Chinese)
- [5] 张林, 林赛赛, 魏平, 等. 4-二甲氨基吡啶催化的界面聚合法制备超支化聚乙烯亚胺复合膜[J]. 催化学报, 2012, 33(10): 1730-1735.
Zhang L, Lin S S, Wei P, et al. Preparation of hyperbranched polyethyleneimine composite membrane using interfacial polymerization catalyzed by 4-dimethylaminopyridine[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(10): 1730-1735. (in Chinese)

- [6] 曹广宏. 4-二甲氨基吡啶的合成及其应用[J]. 湖北化工, 1994, 2: 16-19.
Cao G H. Synthesis and application of 4-dimethylaminopyridine[J]. Hubei Chemical Industry, 1994, 2: 16-19. (in Chinese)
- [7] 赵丽华, 延锦丽. 一种高效酰化催化剂4-二甲氨基吡啶(4-DMAP)的合成新工艺[J]. 山东化工, 2007, 36(5): 12-13.
Zhao L H, Yan J L. A new synthetic process of a catalyst for high efficient acetylation 4-DMAP[J]. Shandong Chemical Industry, 2007, 36(5): 12-13. (in Chinese)
- [8] 廖联安, 郭奇珍. 4-二甲氨基吡啶的合成及其催化的有机反应[J]. 合成化学, 1995, 3(3): 215-221.
Liao L A, Guo Q Z. Preparation of 4-dimethylamino-pyridine (DMAP) and DMAP-catalyzed organic reaction[J]. Synthetic Chemistry, 1995, 3(3): 215-221. (in Chinese)
- [9] 李群生, 陆风华, 田原铭, 等. 没食子酸在乙醇+水中溶解度的测定和关联[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2013, 40(5): 17-21.
Li Q S, Lu F H, Tian Y M, et al. Solubility of gallic acid in binary mixtures of ethanol + water at various temperatures[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2013, 40(5): 17-21. (in Chinese)
- [10] 李群生, 赵宇, 秦小勇, 等. 乌洛托品在有机溶剂中溶解度的测定与关联[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2012, 39(3): 24-28.
Li Q S, Zhao Y, Qin X Y, et al. Measurement and correlation of solubility of hexamethylenetetramine in organic solvents[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2012, 39(3): 24-28. (in Chinese)
- [11] Li Q S, Lu F H, Tian Y M, et al. Solubility of veratric acid in eight monosolvents and ethanol + 1-butanol at various temperatures[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2013, 58(4): 1020-1028.
- [12] Yang Z H, Zeng Z X, Sun L, et al. Determination and correlation of solubilities of lauric acid in eight alcohols[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2014, 59(9): 2725-2731.
- [13] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, de Azevedo E G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria [M]. London, UK: Pearson Education, 1998.
- [14] Wang S, Zhang Y Y, Wang J D. Solubility measurement

and modeling for betaine in different pure solvents[J]. Journal of Chemical Engineering Data, 2014, 59(8): 2511–2516.

- [15] Dun W Q, Wu S G, Tang W W, et al. Solubility of ibuprofen sodium dihydrate in acetone + water mixtures: experimental measurement and thermodynamic modeling [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(11): 3415–3421.
- [16] Bennema P, Van Eupen J, Van der Wolf B M A, et al.

Solubility of molecular crystals: polymorphism in the light of solubility theory[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 351(1): 74–91.

- [17] Skwirczynski R D, Connors K A. Solvent effects on chemical processes. Part 7. Quantitative description of the composition dependence of the solvent polarity measure ET(30) in binary aqueous-organic solvent mixtures [J]. J Chem Soc Perkin Trans. 2, 1994(3): 467–472.

Measurement and correlation of the solubility of DMAP in seven pure solvents

TIAN YuanMing¹ LI JinHuan¹ LI ChunLei² ZHAO JianGuo³ LI HongBing⁴ LI QunSheng^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Co. Ltd., Beijing 100011;

3. Liaoyang Petrochemical Company of Petro China, Liaoyang, Liaoning 111003;

4. Fushun Petrochemical Company of Petro China, Fushun, Liaoning 113004, China)

Abstract: The solubility of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) in seven solvents—ethanol, isopropanol, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate and isobutyl acetate—has been investigated. The experimental data were determined by the laser dynamic monitoring method in the temperature range 278 to 323 K. The values were correlated with the modified Apelblat equation, the NRTL equation and the Wilson equation, and the corresponding parameters were calculated. Compared with the experimental data, the relative errors in the fitting results for the three models were all less than 5%, and the Wilson equation was the most accurate, with a maximum difference of less than 2.2%. The experimental results showed that the solubility of DMAP increased with increasing temperature. In addition, some thermodynamic parameters for the solution of DMAP—including dissolution enthalpy ΔH_m and entropy ΔS_m —were obtained. The positive values of $\Delta_d H_m$ and $\Delta_d S_m$ indicate that the process of dissolving DMAP in the solvents employed is endothermic and irreversible.

Key words: 4-dimethylaminopyridine (DMAP); solubility; correlation model