

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

КОС РОМАН ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК (544.31.031+544.351.3):547.326

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ
3-(5-АРИЛ-2-ФУРИЛ)- 2-ЦІАНАКРИЛОВИХ КИСЛОТ ТА ЇХ РОЗЧИНІВ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів-2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Сергеєв Валентин Вікторович
завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії
Національного університету "Львівська політехніка"

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Горбачук Микола Петрович
старший науковий співробітник
Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича
НАН України

доктор хімічних наук, доцент
Дутка Володимир Степанович
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії
Львівського національного університету імені Івана Франка

Захист відбудеться « 04 » жовтня 2017 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий « 29 » серпня 2017 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

Яремко З. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Термодинамічні характеристики індивідуальних сполук та розчинів є основними параметрами для розробки, оптимізації та прогнозування технологічних процесів, пов'язаних з хімічними або фазовими перетвореннями. Термодинамічний аналіз дає можливість обрати оптимальні шляхи промислового синтезу та очистки речовин, а також відіграє важливу роль при їх дослідженні.

Похідні фуранакрилової кислоти використовують для синтезу біологічно активних сполук, що проявляють антибактеріальну, противосудомну, протипухлинну та туберкулоостатичну дії. Використання етил- α -ціанакрилатів та похідних фурану в медицині пов'язано із створенням на їх основі нових лікарських засобів пролонгованої дії.

Попри всю важливість естерів фуранакрилової кислоти їх термодинаміка на сьогоднішній день вивчена недостатньо, у літературі немає термодинамічних характеристик для представників цього класу речовин. Тому необхідність вивчення термодинамічних властивостей похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату є важливим завданням термодинаміки. Актуальність досліджень підтверджується потребами теорії – пояснення специфіки будови, природи хімічного зв'язку, та практики – розробка оптимальних технологічних режимів синтезу та очистки етилових естерів фуранакрилової кислоти, цілеспрямоване отримання сполук із заданими властивостями.

Мета і завдання дослідження. Експериментальними та розрахунковими методами визначити термодинамічні параметри етилових естерів фуранакрилових кислот та встановити залежність розчинності досліджених естерів від їх будови.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:

– експериментально визначити ряд термодинамічних характеристик (ентальпії згорання та утворення в конденсованому стані, температурні залежності тиску насиченої пари, ентальпії випаровування) для етилових естерів фуранакрилових кислот;

– внести доповнення (у вигляді групових внесків) в існуючі адитивні схеми для розрахунку ентальпійних характеристик етилових естерів фуранакрилових кислот;

– визначити температурну залежність розчинення похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату в органічних розчинниках;

– встановити вплив будови досліджених естерів на термодинамічні характеристики їх розчинів.

Об'єкт дослідження – термодинамічні властивості похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату та їх розчинів.

Предмет дослідження – термодинамічні функції змішування та ентальпійні характеристики етилових естерів фуранакрилових кислот.

Методи дослідження – ДТА-аналіз, гравіметричний аналіз розчинності, бомбова калориметрія спалювання, ефузійний метод Кнудсена, ЯМР спектроскопія, хроматографічний аналіз, термодинамічний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті виконаної роботи:

– вперше для семи етилових естерів фуранакрилових кислот експериментально отримано наступні термодинамічні характеристики: ентальпії згорання, ентальпії утворення в конденсованому стані, ентальпії випаровування, ентальпії розчинення, температурні залежності тиску насиченої пари та розчинності;

– вперше проаналізовано можливість використання існуючих адитивних схем для розрахунку термодинамічних характеристик етилових естерів фуранакрилових кислот; здійснено доповнення адитивної схеми Бенсона груповими внесками, характерними для даного класу сполук;

– встановлено вплив будови досліджених естерів на їх розчинність та термодинамічні характеристики розчинення.

Особистий внесок здобувача. Інформаційний пошук та аналіз літературних джерел, розробка методик виконання дослідів із спалювання, випаровування та розчинення. Експериментально визначені ентальпії згорання, сублімації та розчинення семи естерів; проведено аналіз отриманих результатів. Обговорення результатів досліджень проведено разом із науковим керівником д.х.н., проф. Сергеевим В.В та к.х.н. Собечко І.Б.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на 9 міжнародних та українських наукових конференціях: XIX Міжнародній конференції з хімічної термодинаміки (червень 24–28 2013, Москва, Росія), XIV конференції «Термофизические свойства веществ» (жовтень 15–17 2014, Казань, Росія), науково-технічної конференції «Хімія та сучасна технологія» (квітень 27–29 2015, Дніпропетровськ, Україна), XIV науковій конференції "Львівські хімічні читання" (травень 24–27 2015, Львів, Україна), XX Міжнародній конференції з хімічної термодинаміки (червень 22–26 2015, Нижній Новгород, Росія), науково-технічної конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (листопад 5–7 2015, Львів, Україна), VII Міжнародної науково-технічної конференції "Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості" (травень 16–21 2016, Львів, Україна), науково-практичній конференції «Медичні та фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень» (жовтень 21–22 2016, Одеса, Україна), XVI науковій конференції "Львівські хімічні читання" (травень 28–31 2017, Львів, Україна)

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (131 найменування) та п'яти додатків. Основний зміст роботи викладений на 110 сторінках друкованого тексту та містить 44 таблиць і 20 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 174 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовані мету і завдання дослідження, наукова новизна та практична цінність результатів дисертації. Наведено основну інформацію про апробацію роботи та публікації за матеріалами досліджень.

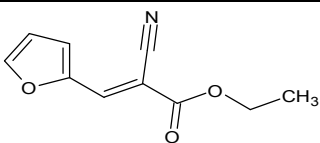
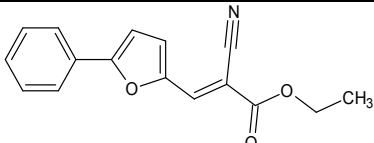
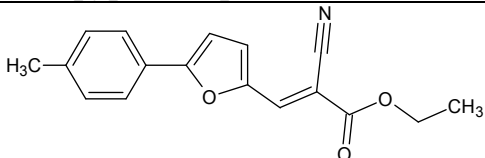
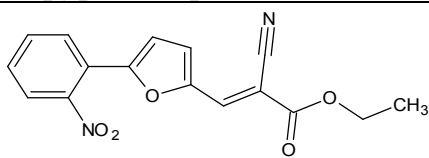
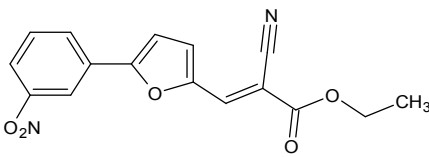
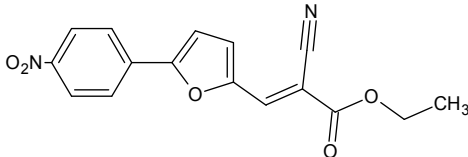
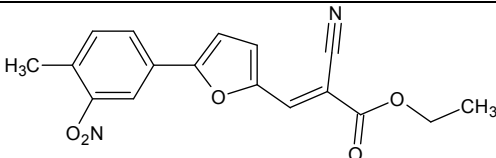
У першому розділі приведено огляд робіт, присвячених дослідженню термодинамічних властивостей індивідуальних естерів фуранакрилової кислоти. В

літературному огляді приведено результати визначення термодинамічних параметрів речовин, що містять у своїй структурі фрагменти, характерні для класу сполук, що досліджується. Аналіз літературних даних свідчить, що термодинамічні властивості естерів фуранакрилової кислоти та їх розчинів вивчені недостатньо і потребують додаткових досліджень. Тому отримання надійних, прецизійних термохімічних характеристик цього класу сполук стало логічним висновком з літературного огляду.

У другому розділі описано методики проведення експериментальних досліджень, методи синтезу, очистки, ідентифікації, та характеристики етилових естерів фуранакрилової кислоти (табл. 1):

Таблиця 1

Досліджені речовини

Речовина	M, г/моль	T _{fus} , К	Речовина	M, г/моль	T _{fus} , К
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат, (I)			Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (II)		
					
C ₁₀ H ₉ NO ₃	191,186	364,7±0,5	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃	267,284	391,5±1,0
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (III)			Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітро-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (IV)		
					
C ₁₇ H ₁₅ NO ₃	281,311	387,7±1,0	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	437,0±1,0
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітро-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (V)			Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітро-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (VI)		
					
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	487,3±1,5	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	523,8±1,5
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (VII)					
					
C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₅		326,303		427,2±1,0	

Індивідуальність сполук підтверджували даними ЯМР-спектроскопії. Чистоту сполук визначали методом рідинної хроматографії високого тиску за допомогою Agilent 1100 HPLC. Вміст основного компоненту складав не менше 99,2% мас. для всіх досліджених сполук. Природу домішок встановити не вдалося.

Ентальпію згорання ($\Delta_c H^0_{298}$) досліджуваних речовин визначали методом бомбової калориметрії. Температурну залежність тиску насиченої пари та ентальпію сублімації ($\Delta_{sub} H^0$) визначали ефузійним методом Кнудсена. За даними термогравіметричного аналізу розраховували ентальпії плавлення ($\Delta_{fus} H^0$) та випаровування ($\Delta_{vap} H^0$). Ентальпії розчинення ($\Delta_{sol} H^0$) та змішування ($\Delta_{mix} H^0$) знаходили з температурної залежності розчинності.

У третьому розділі приведено результати калориметричного, ефузійного та термогравіметричного визначень, а також розрахунок стандартних ентальпійних характеристик досліджуваних речовин.

Розраховані за експериментальними величинами калориметричних досліджень стандартні значення зміни внутрішньої енергії, ентальпії згорання і утворення похідних естерів фуранакрилових кислот у конденсованому стані, наведено в табл.2.

Таблиця 2

Стандартні ентальпії згорання та утворення в конденсованому стані, кДж/моль

Речовина	$-\Delta_c U$	$\Delta_c H^0_{298}$	$\Delta_f H^0_{298}$ (сг)
I	4885,2 ± 6,5	4889,4 ± 6,5	331,9 ± 6,5
II	7892,1 ± 2,7	7900,1 ± 2,7	253,2 ± 2,7
III	8525,2 ± 2,7	8535,5 ± 2,7	297,9 ± 2,7
IV	7758,4 ± 4,7	7763,3 ± 4,7	247,8 ± 4,7
V	7728,8 ± 4,1	7735,0 ± 4,1	277,4 ± 4,1
VI	7700,2 ± 8,9	7705,2 ± 8,9	306,0 ± 8,9
VII	8389,0 ± 6,0	8395,6 ± 6,0	295,1 ± 6,0

Відносна похибка визначення стандартних енергій та ентальпій згорання етилових естерів фуранакрилової кислоти не перевищує 0,11%. Високий ступінь згорання фуранакрилових естерів (> 99,0%) свідчить про правильність вибору методики калориметричних досліджень і підтверджує надійність та достовірність отриманих результатів.

За допомогою інтегрального методу Кнудсена визначено температурні залежності тиску насиченої пари для семи естерів (рис. 1). На основі одержаних даних розраховано ентальпії та ентропії сублімації досліджених сполук.

Експериментальні дані температурної залежності тиску насиченої пари для досліджуваних речовин апроксимували методом найменших квадратів. Коефіцієнти цього рівняння, температурний інтервал в якому проводили ефузійні дослідження (T_1-T_2), коефіцієнт кореляції (ρ), розраховані величини ентальпії ($\Delta_{sub} H$) та ентропії ($\Delta_{sub} S$) сублімації наведено у табл. 3. Відносна похибка визначення $\Delta_{sub} H$ становить не більше 5 %.

Величини ентальпій плавлення ($\Delta_{fus} H$) та випаровування ($\Delta_{vap} H$) визначали за допомогою термогравіметричного аналізу. Ентропії плавлення досліджували ($\Delta_{fus} S$) за температури плавлення сполук розраховували за рівнянням $\Delta_{fus} S = \Delta_{fus} H / T_{fus}$. У таблиці 4 наведені величини $\Delta_{fus} H$ та $\Delta_{fus} S$, визначені за T_{fus} , та $\Delta_{vap} H$ визначені для середнього значення температурного інтервалу дослідження.

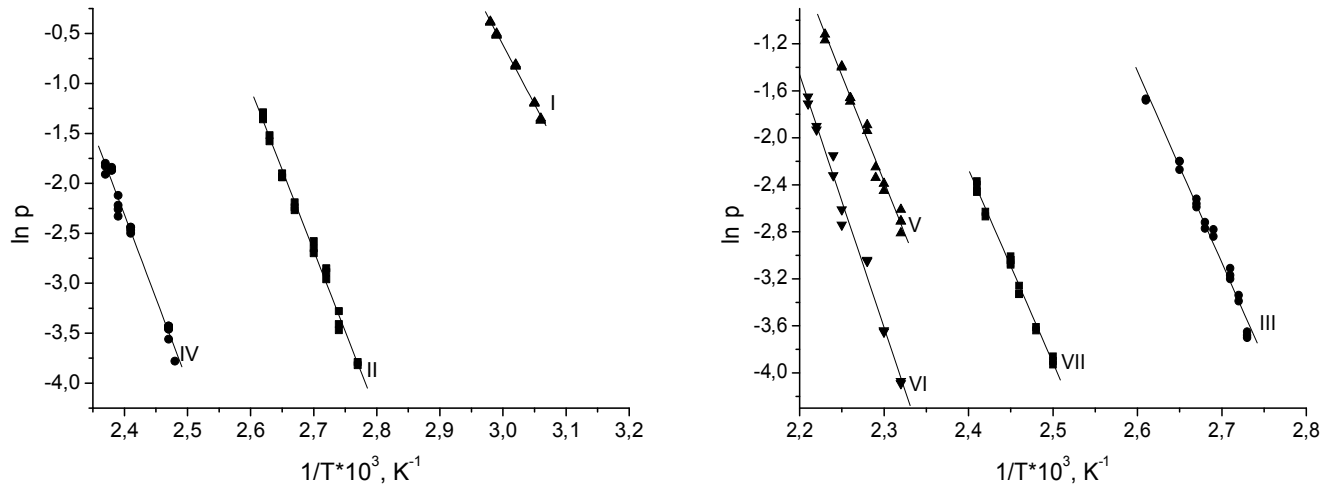


Рис. 1. Температурні залежності тиску насиченої пари похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату

Таблиця 3

Результати статистичної обробки температурних залежностей тиску насиченої пари та ентальпії пароутворення досліджених сполук

Сполука	T_1-T_2 , К	A	$B \cdot 10^{-2}$, К	ρ	$\Delta_{sub}H$	$\Delta_{sub}S$
					кДж/моль	Дж/моль·К
I	326,8-335,2	$35,9 \pm 1,9$	$121,87 \pm 6,44$	0,997	$101,3 \pm 5,3$	$298,5 \pm 15,8$
II	361,1-382,0	$41,0 \pm 2,0$	$162,01 \pm 7,42$	0,996	$134,7 \pm 6,2$	$340,9 \pm 16,6$
III	366,2-382,5	$43,4 \pm 2,3$	$172,39 \pm 8,77$	0,995	$143,3 \pm 7,3$	$360,8 \pm 19,1$
IV	402,5-422,1	$36,5 \pm 1,8$	$162,07 \pm 7,35$	0,995	$139,3 \pm 6,1$	$303,5 \pm 15,0$
V	430,2-448,2	$37,1 \pm 1,9$	$171,68 \pm 8,55$	0,996	$142,7 \pm 7,1$	$308,4 \pm 15,8$
VI	430,4-452,4	$45,1 \pm 2,6$	$211,66 \pm 11,51$	0,995	$176,0 \pm 9,6$	$375,0 \pm 21,6$
VII	399,6-415,7	$35,4 \pm 2,0$	$156,98 \pm 8,00$	0,996	$130,5 \pm 6,6$	$294,3 \pm 16,6$

Таблиця 4

Термодинамічні параметри процесу плавлення та випаровування етилових естерів фуранакрилової кислоти

Сполука	T_{fus} , К	$\Delta_{fus}H^0$	$\Delta_{fus}S^0$	$\Delta_{vap}H^0$
		кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль
I	$364,7 \pm 0,5$	$19,4 \pm 1,5$	$53,2 \pm 1,6$	$75,43 \pm 1,5$
II	$391,5 \pm 1,0$	$34,6 \pm 1,8$	$88,4 \pm 2,1$	$86,1 \pm 1,3$
III	$387,7 \pm 1,0$	$26,85 \pm 3,0$	$69,3 \pm 3,2$	$89,45 \pm 2,6$
IV	$437,0 \pm 1,0$	$34,93 \pm 0,86$	$79,9 \pm 1,3$	$76,94 \pm 0,60$
V	$487,3 \pm 1,5$	$58,7 \pm 7,3$	$120,5 \pm 7,5$	$78,8 \pm 6,9$
VI	$523,8 \pm 1,5$	$76,6 \pm 3,4$	$146,2 \pm 3,7$	$90,0 \pm 3,0$
VII	$427,2 \pm 1,0$	$40,88 \pm 0,62$	$95,7 \pm 1,6$	$78,2 \pm 5,2$

Розраховані у роботі за даними ефузійного та термогравіметричного методів ентальпії сублімації та випаровування відповідають різним температурним інтервалам, які обумовлені різними фізико-хімічними властивостями досліджуваних речовин. Величини ентальпій плавлення визначені за температури плавлення зразків. Стандартні значення ентальпії утворення у газовому стані ($\Delta_f H_{298,15}$ (г)) розраховували використовуючи значення ентальпії сублімації перераховані до 298,15 К. Тому з метою співставлення експериментально визначених величин було зроблено їх перерахунок на температуру 298,15 К (табл. 5) за двома різними методами. Методом розробленим на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка» (метод 1) та методом розробленим Чікосом та Агрі (метод 2).

Таблиця 5

Ентальпії агрегатних перетворень (кДж/моль) перерахованих до 298,15 К

Речовина	Метод	Метод ДТА			Кнудсен	$\Delta_f H_{298,15}$, (г)
		$\Delta_{fus} H_{298,15}$	$\Delta_{vap} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	
I	1	16,8±1,6	85,3±1,9	102,1±2,5	102,9±5,5	230,0±8,5
	2	15,4±2,1	83,9±1,8	99,3±2,8	102,5±5,6	230,8±8,6
II	1	28,5±1,9	111,8±1,3	140,3±2,3	139,8±7,0	113,4±7,5
	2	27,4±2,3	106,9±1,5	134,3±2,7	138,4±7,1	114,8±7,6
III	1	22,21±3,2	115,27±2,7	137,5±4,2	148,9±8,2	149,0±8,6
	2	19,61±3,8	110,4±3,0	130,0±4,8	147,5±8,3	150,4±8,7
IV	1	26,70±0,92	111,03±0,62	137,7±1,2	148,6±6,9	99,2±8,3
	2	23,3±1,1	103,02±0,68	126,3±1,3	145,9±7,0	101,9±8,4
V	1	41,8±7,8	120,2±7,2	162±11	154,2±8,0	123,2±9,0
	2	42,9±9,1	110,5±7,9	153±12	150,8±8,1	126,6±9,1
VI	1	52,1±3,6	139,2±3,1	191,3±4,8	188±10	118,0±13,0
	2	57,7±4,3	127,6±3,4	185,3±5,5	184±10	122,0±13,0
VII	1	31,72±0,66	119,3±5,4	151,1±5,4	139,8±7,5	155,3±10,0
	2	29,68±0,78	109,9±5,9	139,6±6,0	137,3±7,6	157,8±10,0

Четвертий розділ присвячений визначенню параметрів розчинності досліджуваних речовин. Температурну залежність розчинності визначали гравіметричним методом в інтервалі температур 263-343 К. Отримані величини температурної залежності розчинності представлені на рис. 2-5.

За температурною залежністю розчинності похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату у досліджуваних розчинниках за методом найменших квадратів розраховано коефіцієнти лінеаризованого рівняння Шредера та диференційні ентальпію і ентропію розчинення досліджених естерів. У таблиці 6 наведено коефіцієнти рівняння температурної залежності розчинності для досліджуваних сполук, а також ентальпія та ентропія розчинення у відповідному розчиннику.

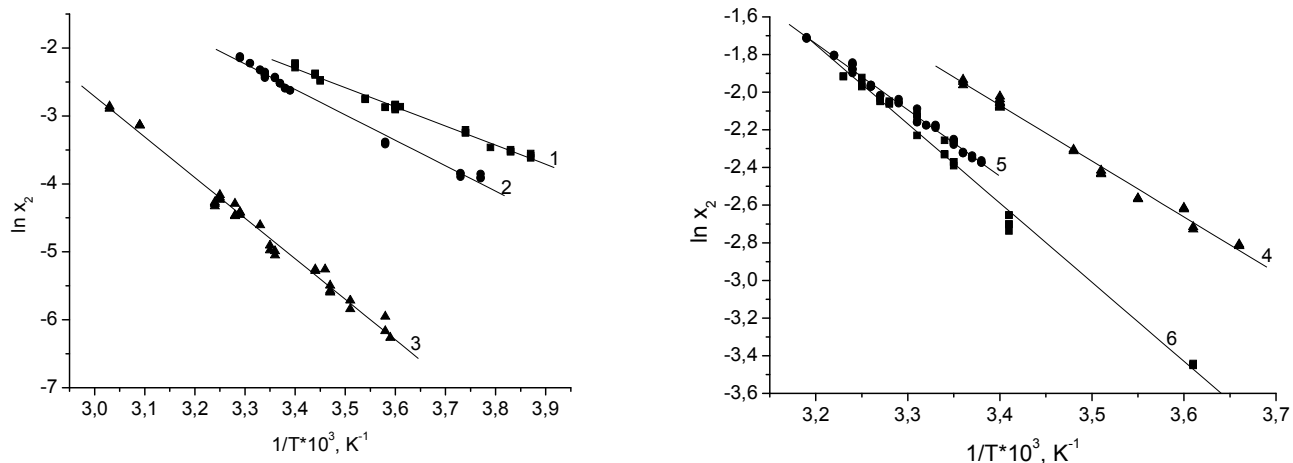


Рис. 2. Температурна залежність розчинності речовини I у розчинниках:
1 – пропан-2-он, 2 – ацетонітрил, 3 – пропан-2-ол, 4 – ТГФ, 5 – етилацетат, 6 – бензен

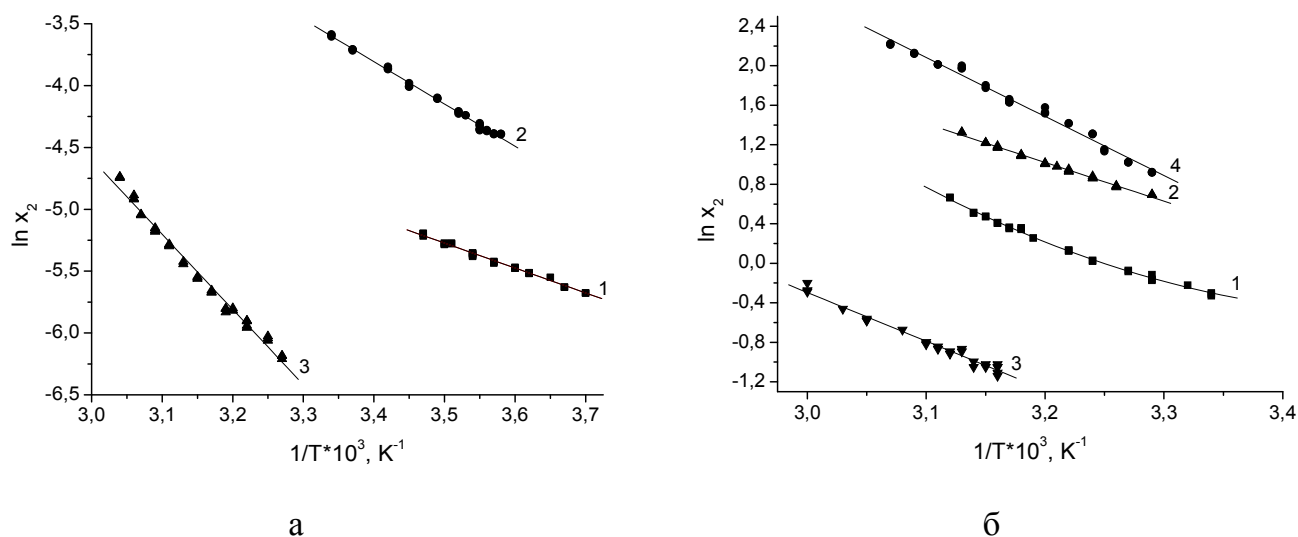


Рис. 3. Температурна залежність розчинності речовин II (а) та III (б) у розчинниках:
1 – ацетонітрил, 2 – етилацетат, 3 – пропан-2-ол, 4 – бензен

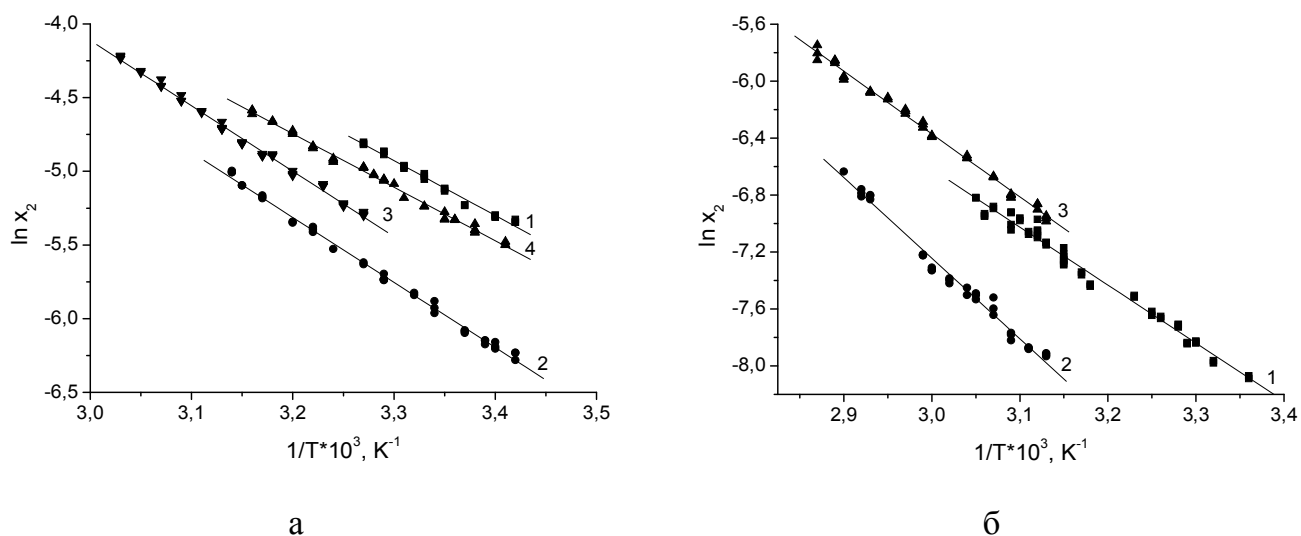
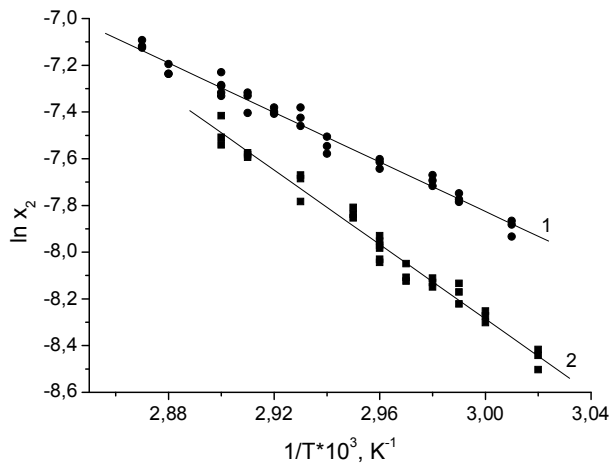
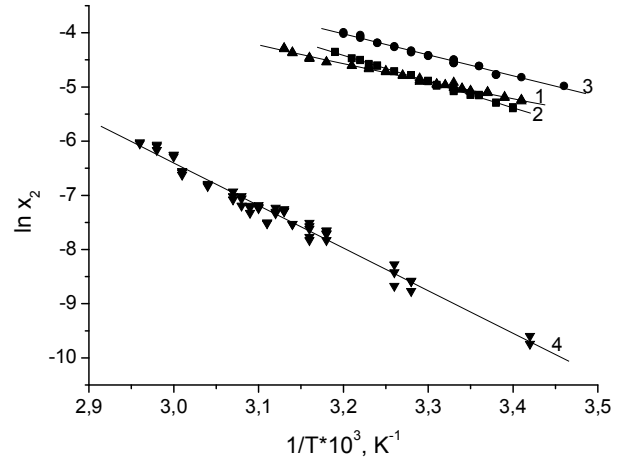


Рис. 4 Температурна залежність розчинності речовин IV (а) та V (б) у розчинниках:
1 – пропан-2-он, 2 – ацетонітрил, 3 – етилацетат, 4 – бензен



а



б

Рис. 5. Температурна залежність розчинності речовини VI (а) та VII (б) у розчинниках: 1 – етилацетат, 2 – ацетонітрил, 3 – бензен, 4 – пропан-2-ол

Таблиця 6

Термодинамічні характеристики розчинності похідних
етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата

Розчинник	А	В	ρ	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$
				кДж/моль	Дж/моль·К
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, I тв.					
Ацетон	5,67±0,50	2374±138	0,994	19,73±1,1	47,1±4,1
Ацетонітрил	10,05±0,41	3726±118	0,996	28,8±1,0	83,6±3,4
Бенз	11,61±0,72	4176±215	0,996	34,7±1,8	96,5±6,0
Етилацетат	9,86±0,29	3625±89	0,997	30,14±0,74	82,0±2,4
Ізопропанол	15,29±0,74	5999±222	0,994	49,9±1,8	127,1±6,2
ТГФ	7,99±0,44	2958±126	0,994	24,6±1,0	64,4±3,7
Етиловий естер 2-ціано-3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, II тв.					
Ацетонітрил	1,78±0,25	2014±70	0,992	16,74±0,58	14,8±2,1
Етилацетат	7,91±0,24	3447±68	0,997	28,66±0,57	65,8±2,0
Ізопропанол	13,73±0,50	6105±155	0,994	50,76±1,3	114,2±4,2
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, III тв.					
Ацетонітрил	9,14±0,55	4220±170	0,993	35,1±1,4	76,0±4,6
Бензен	16,24±0,64	6054±201	0,995	50,3±1,7	135,0±5,3
Етилацетат	8,48±0,35	3768±109	0,997	31,33±0,91	70,5±2,9
Ізопропанол	9,85±0,77	4914±248	0,990	40,8±2,1	81,9±6,4

Продовження таблиці 6

Розчинник	А	В	ρ	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$
				кДж/моль	Дж/моль·К
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, IV тв.					
Ацетон	7,19±0,52	3675±156	0,990	30,55±1,3	59,8±4,3
Ацетонітрил	8,77±0,25	4402±77	0,997	36,59±0,64	72,9±2,1
Бензен	6,96±0,26	3654±79	0,995	30,38±0,66	57,9±2,2
Етилацетат	9,02±0,31	4379±97	0,995	36,4±0,81	74,9±2,6
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, V тв.					
Ацетон	5,60±0,41	4073±130	0,988	33,86±0,11	46,6±3,4
Ацетонітрил	9,62±0,69	5624±227	0,987	46,76±1,89	79,9±5,7
Етилацетат	6,92±0,26	4429±86	0,997	36,82±0,72	57,5±2,2
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VI тв.					
Ацетонітрил	15,7±1,3	7993±431	0,978	66,45±3,58	130,5±10,8
Етилацетат	7,86±0,71	5227±241	0,983	43,46±2,00	65,4±5,9
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VII тв.					
Ацетонітрил	10,91±0,24	4794±72	0,998	39,86±0,60	90,7±2,0
Бензен	8,39±0,31	3877±103	0,994	32,23±0,86	69,8±2,6
Етилацетат	6,03±0,26	3313±80	0,993	27,54±0,67	50,1±2,2
Ізопропанол	17,0±1,0	7805±324	0,978	64,89±2,69	141,3±8,3

Термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol} \bar{H}_e$ і $\Delta_{sol} \bar{S}_e$, характеризують не тільки процес розчинення естерів, а й фазовий перехід кристалічних речовин в рідку фазу розчину. Тому, для визначення зміни ентальпії ($\Delta_{mix}H$) і ентропії ($\Delta_{mix}S$), змішування, необхідні величин ентальпії ($\Delta_{fus}H$) і ентропії ($\Delta_{fus}S$) плавлення речовини:

$$\Delta_{sol} \bar{H}_e = \Delta_{fus}H + \Delta_{mix}H \quad (1)$$

$$\Delta_{sol} \bar{S}_e = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S \quad (2)$$

У таблиці 7 представлені термодинамічні параметри розчинності індивідуальних досліджуваних сполук в органічних розчинниках за температури 298,15 К; де: $\Delta_{sol}H^0$ і $\Delta_{sol}S^0$ величини ентальпії і ентропії розчинення, які включають ентальпію $\Delta_{mix}H^0$ і ентропію $\Delta_{mix}S^0$ змішування компонентів (процес утворення розчину) та параметри процесу плавлення.

Як відомо, величина теплоти змішування визначається різницею енергії міжмолекулярних зв'язків, які розриваються в молекулах вихідних компонентів і утворюються при утворенні розчинів. Додатні значення величин $\Delta_{mix}H^0$ та $\Delta_{mix}S^0$ для всіх досліджених систем, свідчать про те, що на руйнування міжмолекулярних зв'язків в індивідуальних речовинах потрібно більше енергії, ніж виділяється в результаті утворення нових міжмолекулярних зв'язків між розчинником та розчиненою речовиною.

Термодинамічні параметри розчинності похідних етилових естерів фуранакрилової кислоти в органічних розчинниках за температури 298,15 К.

Розчинник	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$
	кДж/моль		Дж/моль·К	
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, I тв.				
Пропан-2-он	19,7±1,1	2,9±1,9	47,1±4,1	1,9±4,6
Ацетонітрил	28,8±1,0	12,0±1,9	83,6±3,4	38,4±4,0
Бензен	34,7±1,8	17,9±2,4	96,5±6,0	51,3±6,3
Етилацетат	30,14±0,74	13,3±1,8	82,0±2,4	36,8±3,2
Пропан-2-ол	49,9±1,8	33,1±2,4	127,1±6,2	81,9±6,5
ТГФ	24,6±1,0	7,8±1,9	64,4±3,7	19,2±4,2
Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, II тв.				
Ацетонітрил	16,74±0,58	-11,76±1,99	14,8±2,1	55,06±3,00
Етилацетат	28,66±0,57	0,16±1,98	65,8±2,0	-7,00±2,93
Пропан-2-ол	50,76±1,3	22,26±2,4	114,2±4,2	41,4±4,72
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, III тв.				
Ацетонітрил	35,1±1,14	12,8±3,1	76,0±4,6	20,2±5,4
Бензен	50,3±1,7	28,0±3,3	135,0±5,3	79,2±6,1
Етилацетат	31,33±0,91	9,0±2,6	70,5±2,9	14,7±4,2
Пропан-2-ол	40,8±2,1	18,5±3,2	81,9±6,4	26,1±6,8
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, IV тв.				
Пропан-2-он	30,55±1,3	3,85±1,59	59,8±4,3	-1,30±4,51
Ацетонітрил	36,59±0,64	9,89±1,12	72,9±2,1	11,80±2,50
Бензен	30,38±0,66	3,68±1,13	57,9±2,2	-3,20±2,59
Етилацетат	36,4±0,81	9,7±1,23	74,9±2,6	13,80±2,93
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, V тв.				
Пропан-2-он	33,86±0,11	7,94±7,81	46,6±3,4	-39,18±8,64
Ацетонітрил	46,76±1,89	4,96±1,37	79,9±5,7	-5,88±9,78
Етилацетат	36,82±0,72	-4,98±0,85	57,5±2,2	-28,28±8,24
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VI тв.				
Ацетонітрил	66,45±3,58	14,35±5,08	130,5±10,8	31,03±11,48
Етилацетат	43,46±2,00	-8,64±4,12	65,4±5,9	-34,07±7,07
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VII тв.				
Ацетонітрил	39,86±0,60	8,14±1,02	90,7±2,0	16,45±2,33
Бензен	32,23±0,86	0,51±0,93	69,8±2,6	-4,45±2,86
Етилацетат	27,54±0,67	-4,18±0,82	50,1±2,2	-24,15±2,51
Пропан-2-ол	64,89±2,69	33,17±1,64	141,3±8,3	67,05±8,38

Для всіх досліджених естерів фуранакрилових кислот спостерігається прямолінійна залежність між $\Delta_{mix}H^{\circ}$ та $\Delta_{mix}S^{\circ}$ за температури 298,15 К (рис 6.)

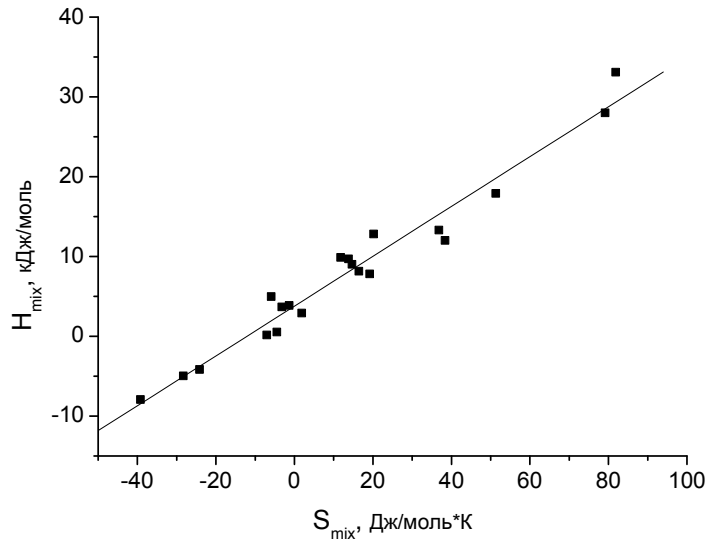


Рис. 6. Залежність між ентальпією та ентропією змішування похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата

З рис. 6 видно, що для досліджених систем ентальпія змішування проявляє прямопропорційну залежність від ентропії змішування. Така ентальпійно-ентропійна компенсація, вказує на посилення взаємодії між молекулами, що приводить до зниження конформаційної свободи системи, а отже, до зниження ентропії.

У п'ятому розділі проведено аналіз адитивно-групового методу розрахунку ентальпій утворення, а також дослідження впливу будови похідних етилових естерів фуранакрилової кислоти на термодинамічні характеристики їх розчинів.

Враховуючи складність міжмолекулярних взаємодій у об'єктах дослідження, розрахунки проведено для газоподібного стану, в якому максимально ослаблені міжмолекулярні взаємодії, що не підпорядковуються правилам адитивності. Інкременти із базової розрахункової схеми, яку використовували для знаходження невідомого групового внеску, взято із монографії Бенсона. На основі експериментально отриманих ентальпійних характеристик ми визначили інкременти, притаманні для даного класу сполук, що відсутні в адитивній схемі Бенсона.

$$\begin{aligned} C_d - (CN)(C_d)(CO) &= 158,75 \text{ кДж/моль} \\ C_d - (C_d)(O)(C_b) &= 59,65 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Порівняння експериментально визначених та розрахованих за адитивною схемою Бенсона ентальпій утворення похідних фуранакрилових кислот у газоподібному стані наведено у табл. 8, де Δ – різниця між експериментальними та розрахунковими величинами.

Таблиця 8

Експериментально визначені та розраховані за адитивною схемою Бенсона ентальпії утворення етилових естерів фуранакрилових кислот у газоподібному стані

Естер	$-\Delta_f H^{\circ}_{exp}$, кДж/моль	$-\Delta_f H^{\circ}_{calc}$, кДж/моль	ΔH° , кДж/моль
I	230,0	230,0	0
II	114,1	114,1	0
III	149,70	146,87	2,83
IV	100,60	127,40	-26,80
V	124,90		-2,50
VI	120,00		-7,40
VII	156,60	161,21	-4,61

З табл. 8 видно, що експериментальні і розраховані значення ентальпій утворення в газівій фазі співпадають в межах похибки експерименту, за винятком сполуки IV.

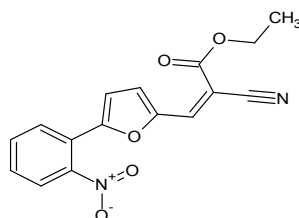


Рис. 7. Структурна формула етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти

Близьке розташування (близько 2 Å) атомів Оксигену нітро групи та фуранового циклу (рис. 7) спричиняє відштовхувальну взаємодію між двома негативно зарядженими атомами, що пояснює відхилення розрахованого значення від експериментального на 26,8 кДж/моль.

Таким чином, отримані інкременти відкривають можливість напівемпіричного розрахунку ентальпій утворення сполук, що містять згадані вище фрагменти з урахуванням вищенаведених напружень.

Дослідження розчинності досліджених сполук проводили в температурному інтервалі 263,16– 343,15 К. З метою співставлення розчинності досліджених естерів у різних розчинниках було розраховано їх розчинність за температури 298,15 К (табл. 9).

Таблиця 9

Розчинність досліджуваних сполук у мольних частках за 298,15 К.

Розчинник	I	II	III	IV	V	VI	VII
	χ						
Пропан-2-он	0,1001	-	-	0,0058	0,0003	-	-
Ацетонітрил	0,0860	0,0069	0,0066	0,0025	0,0001	$0,15 \cdot 10^{-4}$	0,0056
Бензен	0,0905	-	0,0170	0,0050	-	-	0,0099
Етилацетат	0,0998	0,0258	0,0155	0,0034	0,0004	$0,63 \cdot 10^{-4}$	0,0062
Пропан-2-ол	0,0079	0,0012	0,0013	-	-	-	0,0001
ТГФ	0,1443	-	-	-	-	-	-

Якщо для кожного з досліджених естерів розташувати розчинники в ряд за зростанням розчинності, то ми одержимо наступні послідовності (схема 1):

I	i- Пр	< АН	< Б	< ЕА	< АЦ	< ТГФ
II	i- Пр	< АН		< ЕА		
III	i- Пр	< АН		< ЕА	< Б	
IV		АН		< ЕА	< Б	< АЦ
V		АН	< АЦ	< ЕА		
VI		АН		< ЕА		
VII	i- Пр	< АН		< ЕА	< Б	

Схема 1. Зростання розчинності етилових естерів фуранакрилової кислоти в досліджених розчинниках

Всі досліджені естери найгірше розчинялись у пропан-2-олі. Цей факт може свідчити про те, що доволі громіздким молекулам естерів досить важко порушувати міжмолекулярні зв'язки такого сильно асоційованого розчинника, як пропан-2-ол.

Наступним за розчинністю йде ацетонітрил, розчинність в якому значно вища ніж в пропан-2-олі, але менша ніж в решти досліджених розчинників. Хоча ацетонітрил на відміну від пропан-2-олу є слабо асоційованим розчинником, але в ньому як і у досліджених естерів переважають електронегативні групи і немає чітко вираженого електропозитивного центру і відповідно достатньо рухливого для утворення водневого зв'язку атома водню.

Для більшості досліджених естерів розчинність зростає в ряду розчинників:



В цьому ж ряду зменшується дипольний момент, діелектрична проникність, а отже і полярність обраних розчинників, тобто можна стверджувати, що для досліджених естерів фуранакрилових кислот зі зменшенням полярності розчинника зростає розчинність. Це твердження може опосередковано свідчити про визначальне значення дисперсійних взаємодій між молекулами естерів та досліджених розчинників.

З цієї схеми випадає сполука I яка має гіршу розчинність у бензені, ніж у решти естерів. Це може бути пояснено тим, що ця сполука єдина з дослідженого ряду немає бензольного кільця. Також відрізняється від решти сполук поведінка сполуки IV, розчинність якої є найвищою у пропан-2-олі. Цей факт може бути пояснений енергетичними відмінностями будови молекули цього естеру, пов'язаними з додатковою деформацією бензенового кільця завдяки близькому розташуванню двох атомів Оксигену, що несуть на собі частковий електронегативний заряд.

Якщо розташувати досліджені естери за розчинністю у відповідних розчинниках то одержимо наступні ряди (схема 2):

АЦ		V	< IV				< I
АН	VI	< V	< IV	< VII	< III	< II	< I
Б			IV	< VII	< III		< I
ЕА	VI	< V	< IV	< VII	< III	< II	< I
i- Пр						III=II	< I

Схема 2. Зростання розчинності естерів у досліджених розчинниках

Розчинність досліджених естерів зростає зі зменшенням їх молекулярної маси. Із загальної схеми у всіх випадках випадає сполука VII, яка не дивлячись на велику молекулярну масу, розчиняється краще за деякі інші естери. Це може свідчити про менше значення енергії міжмолекулярних зв'язків у цьому естері в твердому вигляді. Цей факт також підтверджує її аномально низька порівняно з іншими естерами ентальпія сублімації (табл. 3).

В табл. 10 наведено диференційні ентальпії змішування досліджених естерів з органічними розчинниками.

Таблиця 10

Ентальпії змішування досліджених естерів з органічними розчинниками

Розчинник	I	II	III	IV	V	VI	VII
	$\Delta_{mix}H^0$, кДж/моль						
Пропан-2-он	2,9	–	–	3,85	7,94	–	–
Ацетонітрил	12,0	-11,76	12,8	9,89	4,96	14,35	8,14
Бензен	17,9	–	28,0	3,68	–	–	0,51
Етилацетат	13,3	0,16	9,0	9,7	-4,98	-8,64	-4,18
Пропан-2-ол	33,1	–	18,5	–	–	–	33,17
ТГФ	7,8	22,26	–	–	–	–	–

Якщо розташувати розчинники в ряд за зростанням ентальпії змішування, то одержимо наступні послідовності (схема 3):

I	АЦ		< ТГФ	< АН	< ЕА	< Б	< i- Пр
II				АН	< ЕА		< i- Пр
III		ЕА		< АН	< i- Пр	< Б	
IV	АЦ	= Б	< ЕА	< АН			
V	АЦ	< ЕА		< АН			
VI		ЕА		< АН			
VII		ЕА	< Б	< АН			< i- Пр

Схема 3. Зростання розчинності естерів у певному розчиннику

Для більшості досліджених естерів найбільші значення теплоти змішування спостерігаються при розчиненні у пропан-2-олі, що пов'язано з енергетичними витратами необхідними для розриву водневих зв'язків між молекулами спирту. Величини цих енергій значно перевищують енергію міжмолекулярних взаємодій між різнорідними молекулами в утвореному розчині. Це твердження підтверджується найменшою розчинністю досліджених сполук саме у пропан-2-олі.

Теплоти розчинення естерів у пропан-2-оні є найменшими і близькими до нуля, що вказує на енергетичну рівноцінність зв'язків між однорідними та різнорідними молекулами в розчині. Цьому може сприяти відносна «компактність» молекули пропан-2-ону та близькість його за полярністю до досліджених естерів.

Для інших розчинників вирішальний вплив на теплоту змішування мають не лише властивості розчинника але і будова молекули естера, що розчиняється. Особливо наглядно це видно на прикладі ентальпії змішування досліджених естерів з бензеном. Для I-шої сполуки, яка на відміну від інших не має бензенового кільця,

ентальпія змішування з бенzenом є однією з найбільших в ряду, за виключенням пропан-2-олу. Для III-ї сполуки, ентальпія змішування з бенzenом навіть більша ніж з пропан-2-олом, що ймовірно пов'язано з певною деформацією електронної хмари бензенного кільця метильним радикалом в пара- положенні. При цьому можна зробити висновок, що нітрогрупа, яка має зворотний вплив на електронну хмару бензенного кільця порівняно з метильною групою, зменшує величину ентальпії змішування досліджених естерів з бенzenом. Наприклад, сполука VII, яка також має метильну групу в пара- положенні і нітро групу в мета- має значно меншу ентальпію змішування ніж III.

Для речовини I ми визначили ентальпію змішування у всіх обраних розчинниках. Тому, для цієї речовини можна зробити висновок, що зі зростанням діелектричної проникності слабополярних розчинників зменшується величина ентальпії змішування (рис 8). Зі зростанням величини молекулярної рефракції розчинників величина ентальпії змішування I зростає (рис. 9).

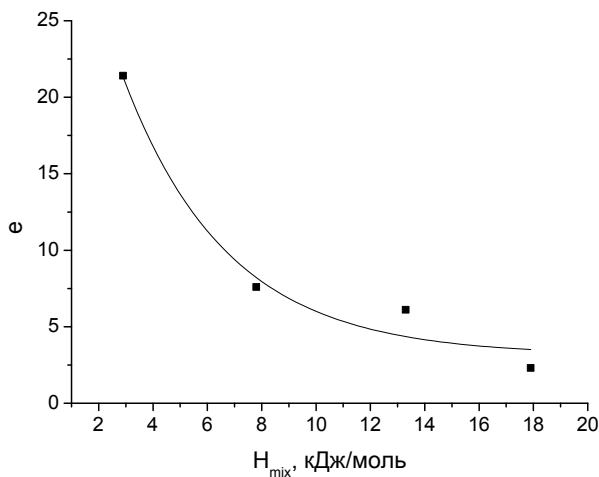


Рис. 8. Залежність діелектричної проникності розчинників від ентальпії змішування речовини I

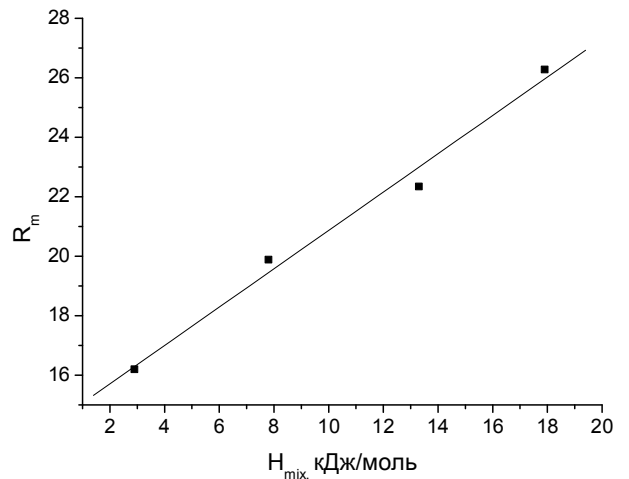


Рис. 9. Залежність молекулярної рефракції розчинників від ентальпії змішування речовини I

За поведінкою речовини I ми не можемо прогнозувати поведінку решти досліджених естерів, оскільки для таких складних за структурою сполук визначальне значення має їх просторова конфігурація, наявність замісників, тощо.

Якщо розташувати досліджені естери за розчинністю у відповідних розчинниках то одержимо наступні послідовності (схема 4):

АЦ	V				< IV		< I	
АН		II	< I	< III	< IV	< VII	< V	< VI
Б					IV	< VII	< I	< III
ЕА	VII	< II	< I	< III	< IV		< V	< VI
i- Пр				III			< I	< II

Схема 4. Зростання розчинності досліджених естерів у відповідних розчинниках

Ентальпія змішування практично всіх досліджених естерів у всіх досліджених розчинниках зростає зі зростанням молекулярної маси естеру. Виключенням майже у всіх випадках є сполука VII, яка як вже було зазначено вище має аномально низьку

ентальпію сублімації порівняно з іншими сполуками свого ряду і відповідно має слабші міжмолекулярні зв'язки між молекулами естеру у чистій речовині.

Також з загальної схеми випадає речовина I, що ймовірно пов'язано з просторовими особливостями її будови, адже тільки ця сполука зі всіх нами досліджених не має бензенового кільця.

ВИСНОВКИ

1. Вперше для семи етилових естерів фуранакрилової кислоти визначено їх ентальпії згорання, утворення, випаровування, плавлення та сублімації. Визначено температурну залежність їх розчинності у ацетоні, ацетонітрилі, бензені, етилацетаті та ізопропанолі.

2. Проаналізована можливість застосування адитивних схем для розрахунку ентальпій утворення в газоподібному стані похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата. На підставі експериментальних даних розраховані відсутні в адитивній схемі Бенсона величини двох групових внесків, характерних для досліджуваного класу сполук, а саме: $C_d - (CN) (C_d)(CO)$, що становить 158,75 кДж/моль та $C_d - (C_d)(O)(C_b) = 59,65$ кДж/моль. Показано, що розраховані значення ентальпій утворення досліджуваних сполук в газоподібному стані добре узгоджуються з експериментальними даними.

3. Виявлено, що молекула IV (етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти) має додаткове внутрішнє напруження, що дорівнює -26 кДж/моль, пов'язане з близьким розташуванням двох електронегативних центрів (Оксиген фуранового кільця та Оксиген нітрогрупи).

4. Встановлено, що розчинність досліджених естерів зменшується зі зростанням полярності розчинників, та зі збільшенням молекулярної маси естерів.

5. Визначено, що розчинність етилового естеру 2-ціано-3-[4-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти випадає з загальних закономірностей, що ймовірно пов'язано з меншою енергією міжмолекулярних зв'язків в цій речовині, що підтверджується її аномально низькою порівняно з іншими дослідженими естерами ентальпією сублімації.

РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Р. Кос**, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Ю. Раєвський, Г. Мельник. Термодинамічні характеристики етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – Вип. 812. – с. 8-13.

Особистий внесок автора полягає у проведенні експериментальних досліджень із визначення ентальпії спалювання, утворення та сублімації досліджуваної речовини.

2. **Р. Кос**, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Ю. Раєвський, Г. Мельник. Энтальпия растворения и смешения этилового эфира 2-циано-3-[5-(4-метилфенил)-2-фуран] акриловой кислоты в органических растворителях // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Вип. 3. – Т. 101. – с. 19-26.

Особистий внесок автора полягає у розрахунку ентальпії та ентропії змішування етилового естеру 2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти в органічних розчинниках.

3. **Р. Кос**, І. Собечко, Ю. Горак, В. Дібрівний, В. Сергеев, Ю. Павловський. Ентальпії утворення похідних етилових естерів 2-ціано-3-(5-арил-2-фурил)акрилової кислоти у твердому стані // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57. – Ч. 2. – с. 395–400.

Особистий внесок автора полягає у проведенні калориметричних визначень похідних етилових естерів 2-ціано-3-(5-арил-2-фурил)акрилової кислоти.

4. **R.V. Kos**, I.B. Sobechko, V.V. Kochubey, A.R. Vahula, V.V.Sergeev. Solubility of ethyl ester of 2-cyano-3- [5-(4-methylphenyl)-2-furan] acrylic acid in organic solvents // Вісник НУ «Львівська політехніка». : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841.– с.14-20.

Особистий внесок автора полягає у експериментальному визначенні розчинності етилового естеру 2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2фуран] акрилової кислоти.

5. **Р. Кос**, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Л. Гошко. Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти. Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – Вип 2. – Т. 111. – с. 15-20.

Особистий внесок автора полягає у проведенні калориметричних та ефузійних досліджень етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти.

6. **R. Kos**, I. Sobechko, Yu. Horak, V. Sergeev, V. Dibrivnyi. Thermodynamic characteristics of ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoate derivatives // Modern Organic Chemistry Research. – 2017. – Vol. 2. – Number 2. – pp. 74-80. – DOI:10.22606/mocr.2017.22006

Особистий внесок автора полягає у проведенні калориметричних та ефузійних досліджень похідних етилових естерів фуран акрилової кислоти та їх аналізі.

7. **Р. В. Кос**, І. Б. Собечко, В. П. Новіков, В. В. Сергеев. Ентальпійно-ентропійні характеристики розчинення та змішування нітропохідних етилового естеру 2-ціано-[3-(4- феніл)-2-фуран] акрилової кислоти у етилацетаті // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер.: хімія –2016– №23.– с. 30-34.

Особистий внесок автора полягає у експериментальному визначенні температурної залежності розчинності нітропохідних етилового естеру 2-ціано-[3-(4- феніл)-2-фуран] акрилової кислоти у етилацетаті

8. I. Sobechko, Yu. Van-Chin-Syan, Yu. Gorak, V. Turitsa, **R. Kos**. Thermodynamic parameters of dissolution isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-carbaldehydes in organic solvents // XIX International conference of chemical thermodynamics – Червень 24-28 2013 – Москва, Росія – с. 341.

9. И. Собечко, Н. Величковская, **Р. Кос**, А. Маршалек, Я. Четвержук, Ю. Ван-Чин-Сян. Термодинамические характеристики растворения функциональных производных фурана в органических растворителях// XIV конференция «Термофизические свойства веществ» -15-17 жовтня 2014 -Казань, Росія - с.250-252.

10. **Р. Кос**, І. Собечко, М. Обушак, В. Сергеев. Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат та його термодинамічні характеристики// VII Міжнар. науково-технічна конференція "Хімія та сучасні технології"- 27-29 квітня 2015- Дніпропетровськ- с. 33.

11. Я. Четвержук, А. Маршалек, **Р. Кос**, В. Сергеев., Б. Гайдук. Ентальпії сублімації похідних фурану// XV наукова конференція "Львівські хімічні читання"—Травень 24-27 2015—Львів, Україна—с. 177.
12. А. Marshalek, **R. Kos**, Ya. Chetverzhuk, Yu. Horak, I. Sobechko. Sublimation enthalpies of furan derivatives// XX International conference on chemical thermodynamics – Червень 22-26 2015 – Нижній Новгород, Росія – с. 145.
13. **Р. Кос**, І. Собечко, М. Обушак, В. Сергеев. Термодинамічні характеристики етилового естеру 2-ціано-3-(4-нітрофеніл)-2-фурил-акрилової кислоти// II Міжнародна наукова конференція "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин" – Листопад 5-7 2015 – Львів, Україна – с. 65.
14. **Р. Кос**, Я. Четвержук, А. Маршалек, А. Вахула. Термодинамічні параметри розчинення арилфуранових похідних в ацетонітрилі // VII Міжнародна науково-технічна конференція "Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості" – Травень 16-21 2016 – Львів, Україна – с. 168.
15. **R. Kos**, V. Syva. Thermochemistry of ethyl ester of [2-cyano]3-(4-phenyl)furan acrylic acid // Міжнародна науково-практична конференція "Медичні та фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень" – Жовтень 21-22 2016 – Одеса, Україна – с. 16-18.
16. **Р. Кос**, Я. Четвержук, Ю. Горак, І. Собечко, В. Сергеев. Ентальпії сублімації похідних 2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропенової кислоти // XVI наукова конференція "Львівські хімічні читання" – Травень 28–31 2017 – Львів, Україна – с. ф 30.

АНОТАЦІЯ

Кос Р.В. Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)- 2 ціанакрилових кислот та їх розчинів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

Досліджено термодинамічні властивості семи естерів фуранакрилової кислоти: визначено ентальпії згорання; ентальпії утворення в конденсованому стані; ентальпії сублімації; ентальпії розчинення; температурні залежності тиску насиченої пари та розчинності в органічних розчинниках.

Проаналізовано можливість використання існуючих адитивних схем для розрахунку термодинамічних характеристик етилових естерів фуранакрилових кислот; здійснено доповнення адитивної схеми Бенсона груповими внесками, характерними для даного класу сполук.

Встановлено вплив будови досліджених естерів на параметри їх розчинення.

Основні результати роботи викладені в 16-ти публікаціях.

Ключові слова: термодинаміка, термохімія, ентальпія, ентропія, згорання, утворення, сублімація, плавлення, випаровування, розчинення, змішування, етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат.

АННОТАЦИЯ

Кос Р.В. Термодинамические свойства этиловых эстеров 3-(5-арил-2-фурил)-2 цианакриловой кислоты и их растворов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Львовский национальный университет имени Ивана Франка, Львов, 2017.

Исследовано термодинамические свойства семи эстеров фуранакриловой кислоты: определены энтальпии сгорания; энтальпии образования в конденсированном состоянии; энтальпии сублимации; энтальпии растворения; температурные зависимости давления насыщенного пара и растворимости в органических растворителях.

Проанализирована возможность использования существующих аддитивных схем для расчета термодинамических характеристик этиловых эстеров фуранакриловых кислот; осуществлено дополнение аддитивной схемы Бенсона групповыми взносами, характерными для данного класса соединений.

Установлено влияние строения исследованных эстеров на параметры их растворения.

Основные результаты работы изложены в 16-ти публикациях.

Ключевые слова: термодинамика, термохимия, энтальпия, энтропия, сгорания, образование, сублимация, плавление, испарение, растворение, смешивание, этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноат.

SUMMARY

Kos R.V. Thermodynamic properties of ethyl esters of 3-(5-aryl-2-furyl)-2-cyanoacrylic acids and their solutions. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of chemical sciences (PhD) in specialty 02.00.04 – physical chemistry. – Lviv National University of Ivan Franko, Lviv, 2017.

The thermodynamic properties of seven esters of furanacrylic acid were studied: the enthalpies of combustion; enthalpies of formation in the condensed state; enthalpies of sublimation; enthalpies of dissolution; temperature dependences of vapor pressure and solubility in organic solvents.

The possibility of using of existing additive schemes for calculating the thermodynamic characteristics of ethyl esters of furanacrylic acids were analyzed; Addition of the additive Benson scheme by group contributions typical for this class of compounds is carried out.

The effect of the structure of the studied esters on the parameters of their dissolution is established.

The main results of the work are presented in 16 publications.

Keywords: thermodynamics, thermochemistry, enthalpy, entropy, combustion, formation, sublimation, melting, evaporation, dissolution, mixing, ethyl 2-cyano-3 (2-furyl) -2-propenoate.

Підписано до друку __.__.2017 р.
Формат 60x84/16. Папір офсетний
Друк на різнографі. Умовних друк. арк. 0,9.
Тираж 100 прим.

Поліграфічний центр
Видавництво Національного університету "Львівська політехніка"
вул. Ф. Колеси, 2, 79000, Львів