

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА**

**МАРШАЛЕК АНДРІЙ СЕРГІЙОВИЧ**

УДК (544.31.031+544.351.3):547.326

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРОЗАМІЩЕНИХ 5-ФЕНІЛ-  
ФУРАНОВИХ СПОЛУК ТА ЇХ РОЗЧИННОСТІ В ОРГАНІЧНИХ  
РОЗЧИННИКАХ**

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  
**Дібрівний Володимир Миколайович**  
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії  
Національного університету “Львівська політехніка”

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Судацова Валентина Савеліївна**  
провідний науковий співробітник  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України

доктор хімічних наук, доцент  
**Медведєвських Юрій Григорович**  
старший науковий співробітник  
відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М.Литвиненка НАН України

Захист відбудеться «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 р. о 14<sup>00</sup> 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 «\_\_» \_\_\_\_\_ 201\_ р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

Яремко З. М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** До гетероциклічних сполук належать приблизно дві третини усіх відомих органічних речовин, левову частку серед яких займають нітрогенвмісні речовини. Вони значно поширені в природі, через що знайшли широке застосування в найрізноманітніших сферах людської діяльності, таких як медицина, сільське господарство, фармакологія, виробництво полімерів та ін. Це стало можливим в тому числі і завдяки термодинамічному аналізу сполук, який є одним з основних етапів при створенні та оптимізації більшості хімічних технологій та процесів. Надійні значення величин термодинамічних властивостей містяться у відповідних довідниках та монографіях. Стрімке зростання фармацевтичного та інших виробництв з використанням нітрогенвмісних гетероциклічних сполук вимагає постійного розширення асортименту цих сполук більш складної будови, термодинамічні властивості яких відсутні.

Особливої уваги серед них заслуговують нітрогенвмісні сполуки з арилфурановим фрагментом. Ціла низка розробок цих сполук з різними видами біологічної активності опублікована у наукових журналах з медичної хімії та запатентована за останні роки.

Фенільні похідні оксиму фурфуролу застосовуються в якості проміжних сполук в синтезі медичних препаратів з антитуберкульозною, протигрибковою, спазмолітичною, судинорозширювальною, кардіотропною та антивірусною дією а також, в якості інгібіторів нітрифікації ґрунтів, і як проміжні сполуки синтезу дизаміщених похідних фурану.

Арилфуранові похідні акрилової кислоти знайшли широке застосування в синтезі полімерних матеріалів для виробництва полімерного скла, світлостабілізаторів та люмінофорів а також для синтезу сполук з антимікробними властивостями.

Крім того, аналіз властивостей позиційних ізомерів дизаміщених похідних бензолу показує що зміна положення функціональної групи в ароматичному кільці часто суттєво змінює прикладні властивості речовин в той час як зміна їх ентальпійних властивостей часто менша точності визначення самих властивостей.

Тому для термодинамічних досліджень були вибрані фуранакрилова кислота, оксим фурфуролу а також їх нітрофенільні похідні з позиційною ізомеризацією нітрогрупи в бензольному кільці.

Тема дисертації відповідає науковому напрямку кафедри фізичної та колоїдної хімії “Дослідження термодинамічних характеристик речовин та молекулярно-кінетичних параметрів процесів” та науковому напрямку підрозділу НДЛ-44 “Розроблення фізико-хімічних основ процесів одержання, очищення та використання біологічно-активних гетероциклічних органічних сполук”.

**Мета і завдання дослідження.** Визначення та аналіз термодинамічних властивостей похідних фурил-2-оксиму та  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти експериментальними та розрахунковими методами та встановлення внутрішніх взаємодій в молекулах досліджених речовин. Визначення термодинамічних характеристик розчинності досліджених сполук та встановлення впливу природи

розчинника на енергетичні параметри сольватації їх молекул при утворенні розчинів.

Для реалізації цієї мети було заплановано виконати наступні завдання:

- експериментально визначити термодинамічні властивості (ентальпії згоряння, плавлення, сублімації, випаровування та утворення) досліджених речовин, та встановити температурні залежності тиску насиченої пари над поверхнею досліджених речовин;

- теоретично розрахувати термодинамічні властивості сполук за допомогою адитивних схем та квантово-хімічних методів;

- дослідити вплив положення нітрогрупи в бензольному кільці на енергетичні властивості молекул сполук;

- перевірити наявність взаємозв'язку між енергіями орто-мета-пара ізомеризації у дизаміщених похідних бензену;

- дослідити параметри розчинності обраних сполук в органічних розчинниках різної природи.

Об'єкт дослідження – термодинаміка нітрофенільних похідних арил-фуранових кислот, оксимів та їх розчинів в органічних розчинниках.

Предмет дослідження – термодинамічні властивості фурил-2-оксиму, 3-(фурил-2)-проп-2-енової кислоти, їх нітрофенільних похідних та термодинамічні характеристики їх розчинності в органічних розчинниках.

**Методи дослідження** – бомбова калориметрія спалювання, ефузійний метод Кнудсена, диференціальний термічний аналіз, гравіметричний аналіз розчинності, ЯМР спектроскопія, високоефективна рідинна хроматографія, теоретичні методи розрахунку (адитивні схеми, квантово-хімічні методи).

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

Вперше проведено комплексне термодинамічне дослідження 8 сполук.

- експериментально визначені ентальпії утворення та сублімації 8 сполук, ентальпії плавлення та випаровування 6 сполук та встановлені температурні залежності тиску насиченої пари 8 сполук.

- розраховані термодинамічні властивості 8 сполук за напівемпіричними розрахунковими схемами та для оксиму фурфуролу квантово-хімічними методами. Визначений один невідомий раніше та уточнений один груповий внесок в адитивну схему Бенсона.

- встановлена наявність та оцінені величини трьох різних напружень у молекулах оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти та їх нітрофенільних похідних;

- експериментально досліджені температурні залежності розчинності обраних речовин в органічних розчинниках різної природи та розраховані термодинамічні параметри їх розчинності;

- проведений аналіз впливу природи розчинника на енергетичні параметри сольватації та встановлена наявність компенсаційного ефекту.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані термодинамічні характеристики індивідуальних оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти, їх нітрофенільних похідних та їх розчинів:

- поповнять базу даних відповідних довідників;

- будуть сприяти оптимізації промислових процесів за участю досліджених сполук а також цілеспрямованому синтезу нових похідних арилфуранових сполук із заданими властивостями;

- одержані температурні залежності тиску насиченої пари досліджених сполук мають самостійне практичне значення в технологічних процесах;

**Особистий внесок здобувача.** Автором виконаний аналіз літературних даних, проведені експериментальні дослідження. Разом з науковим керівником проф. Дібрівним В.М. поставлена мета і завдання дисертації, визначені об'єкти та предмет досліджень, узагальнена інформація та сформульовані висновки за результатами експериментальних досліджень. Освоєння методик проведення досліджень, розрахунків та аналіз результатів здійснений разом з завідувачем лабораторій кафедри фізичної та колоїдної хімії Собечко І.Б. Синтез та очистка та ідентифікація речовин здійснені с.н.с. кафедри органічної хімії Горакком Ю.І. та завідувачем кафедри органічної хімії Обушаком М.Д. у Львівському національному університеті імені Івана Франка.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на: XV науковій конференції “Львівські хімічні читання-2015” (м. Львів, Львівський національний університет ім. Івана Франка, 24–27 травня 2015), форма участі: стендова доповідь; II Міжнародній науковій конференції “Actual problems of chemistry and technology of organic substances” (м. Львів, Національний університет “Львівська політехніка”, 5–7 листопада 2015), форма участі: заочна; VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, 27–29 квітня 2015), форма участі: заочна; XX Міжнародній конференції “International conference on chemical thermodynamics in Russia” (Росія, м. Нижній Новгород, Державний університет імені Лобачевського в Нижньому Новгороді, 22–26 червня 2015), форма участі: заочна; VIII Міжнародній науково-технічній конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафто-хімічній промисловості” (м. Львів, Національний університет “Львівська політехніка”, 16–21 травня 2016), форма участі: заочна, 6-й Міжнародній конференції в Ростозі “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics” (Німеччина, м. Росток, Інститут Технічної Термодинаміки Університету міста Росток, 17-18 липня 2017), форма участі: усна доповідь.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, трьох основних розділів, висновків, списку використаних джерел (154) та 5 додатків. Обсяг дисертації – 125 сторінок (38 таблиць та 22 рисунки). Обсяг додатків – 32 сторінки (7 таблиць).

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

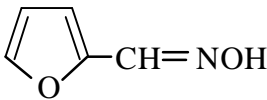
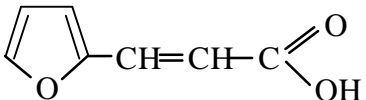
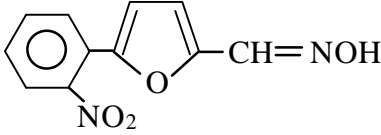
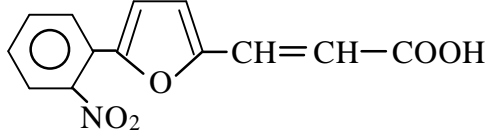
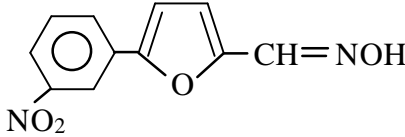
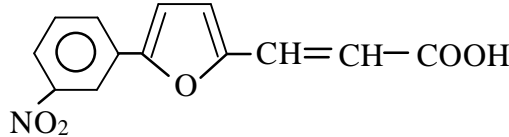
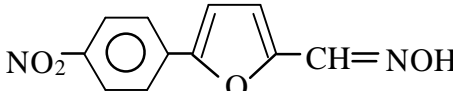
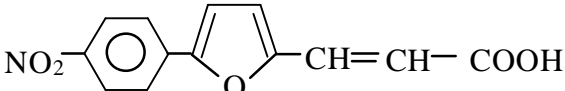
У першому розділі проведений огляд літературних джерел з визначення термодинамічних властивостей нітрогенвмісних органічних сполук, зокрема оксимів та похідних акрилової кислоти. Огляд показав, що гетероциклічні похідні оксиму фурфуролу та фуранакрилової кислоти знаходять все ширше застосування, їх термодинамічні властивості майже не вивчені, а про термодинаміку їх розчинів в органічних розчинниках взагалі немає інформації. Це підтверджує актуальність їх

термодинамічних досліджень. Проаналізовані та вибрані методи експериментального визначення та теоретичних розрахунків термодинамічних властивостей обраних сполук.

У другому розділі описані методики синтезу та ідентифікації досліджених сполук, методики дослідження термодинамічних властивостей речовин та їх розчинів в органічних розчинниках. Структурні формули, скорочені позначення досліджених сполук наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Структурні формули досліджених сполук

Реч.	Структурна формула	Реч.	Структурна формула
О		К	
ОО		ОК	
МО		МК	
ПО		ПК	

Будову синтезованих сполук підтверджували даними ЯМР-спектроскопії:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, Acetone – *d*6) та  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO – *d*6). Спектри  $^1\text{H}$  NMR записували на спектрометрі Bruker Avance III (600 MHz). Чистоту сполук підтверджували результатами хроматографії високого тиску на приладі Agilent 1100 HPLC. Домішки не були виявлені. На основі даних спектроскопічних та хроматографічних досліджень встановлена придатність відібраних зразків для прецизійних термодинамічних досліджень.

Визначення ентальпій згоряння  $\Delta_c H$  проводили методом бомбової калориметрії спалювання. Температурні залежності тисків насиченої пари сполук досліджували інтегральним ефузійним методом Кнудсена. За результатами дериватографічного аналізу розраховували ентальпії фазових переходів (плавлення та випаровування) обраних речовин. Температурні залежності розчинності сполук в органічних розчинниках досліджували за допомогою гравіметричного методу. Результати калібрування експериментальних установок еталонними речовинами підтвердили їх придатність для високоточних вимірювань.

У третьому розділі представлені результати експериментального визначення термодинамічних властивостей досліджених сполук та їх розчинів.

З експериментальних даних калориметричних досліджень визначені енергії згоряння  $\Delta U_c$  речовин, за якими розраховані ентальпії згоряння  $\Delta H_c$  та ентальпії утворення сполук в твердому стані  $\Delta_f H^\circ_{298,15\text{K}}(\text{ТВ})$ :

Величину енергії згоряння в умовах калориметричної бомби розраховували за рівнянням  $\Delta U_B = \frac{W \times \Delta T - q_H - q_K - q_{тер} + q_c}{m_{реч}}$ , де  $q_H$ ,  $q_K$ ,  $q_c$ ,  $q_{тер}$  – кількість енергії, яка

виділяється при згорянні бавовняної нитки, утворенні розчину нітратної кислоти, догоранні утвореної сажі та згорянні териленової ампули, відповідно, Дж;  $W$  – енергетичний еквівалент калориметричної системи, Дж/К,  $m_{реч}$  – маса таблетки речовини,  $\Delta T$  – істинне зростання температури під час досліду.

Енергію згоряння за стандартних умов розраховували зі значення  $\Delta U_B$  з врахуванням поправки Уошберна ( $\pi$ ):  $\Delta_C U^0 = \Delta U_B + \pi$ .

Ентальпію згоряння речовин знаходили, враховуючи поправку на роботу розширення ( $\Delta nRT$ ):  $\Delta_C H^0 = \Delta_C U^0 + \Delta nRT$ , де  $\Delta n$  – зміна кількості молів газоподібних сполук, розрахована за стехіометричним рівнянням реакції згоряння сполук:  $C_a H_b O_c N_d + (2a+b/4-c/2) O_2 = a CO_2 + b/2 H_2O + d/2 N_2$

Ентальпії утворення речовин у конденсованому стані розраховували за рівнянням:  $\Delta_f H^0 C_a H_b O_c N_{d(ТВ)} = a \Delta_f H^0 CO_{2(г)} + b/2 \Delta_f H^0 H_2O_{(рід)} - \Delta_C H^0 C_a H_b O_c N_{d(ТВ)}$   
Розраховані величини ентальпій утворення сполук в кристалічному стані наведені у табл. 2. Висока повнота згоряння речовин (99.90 – 100.00 %) свідчить про правильність вибору методики спалювання і підтверджує надійність та достовірність отриманих результатів.

Таблиця 2

**Результати калориметричного визначення енергій та ентальпій згоряння досліджених сполук (кДж/моль)**

Речовина	$\Delta U_B$	$\Delta_C U^0$	$\Delta_C H^0$	$\Delta_f H^0_{298,15K(ТВ)}$
O	-2585,8±0,8	-2587,7±0,8	-2587,1±0,8	-95,1±0,8
OO	-5455,4±4,8	-5459,8±4,8	-5457,3±4,8	-14,6±4,8
MO	-5419,9±4,9	-5424,3±4,9	-5421,8±4,9	-50,1±4,9
ПО	-5412,0±5,3	-5416,4±5,3	-5413,9±5,3	-58,0±5,3
K	-3189,7±1,8	-3192,5 ±1,8	-3192,5±1,8	-419,6±1,8
OK	-5989,8±11,5	-5995,1±11,5	-5993,3±11,5	-408,6±11,5
MK	-5970,3±9,6	-5975,7±9,6	-5973,8±9,6	-428,1±9,6
PK	-5967,1±6,8	-5972,5±6,8	-5970,6±6,8	-431,3±6,8

Досліджені сполуки – речовини з низьким тиском насиченої пари. Тому температурні залежності тисків насиченої пари досліджували за допомогою інтегрального ефузійного методу Кнудсена. Тиск пари в камері  $P_K$  визначали з рівняння:

$$P_K = \frac{m}{KS\tau\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

де  $m$  – маса речовини, що ефундувала з камери за час  $\tau$  через отвір у мембрані, площа якого  $S$ ;  $\alpha$  – коефіцієнт випаровування (конденсації);  $T$  – температура;  $R$  – універсальна газова стала;  $M$  – молекулярна маса пари;  $K$  – коефіцієнт Клаузінга. Ентальпії сублімації розраховували з лінійної форми рівняння Клапейрона-Клаузіуса:  $\ln P = \Delta_{sub} S/R + \ln P^0 + \Delta_{sub} H/RT$ , де  $\Delta_{sub} H$  – зміна ентальпії процесу

сублімації,  $\Delta_{sub}S$  – зміна ентропії процесу сублімації,  $P^0 = 100$  кПа. Приклади температурної залежності тиску насиченої пари  $P = f(T)$  та залежності  $\ln P = f(1/T)$  для  $\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енової кислоти (МК) представлені на рис.1.

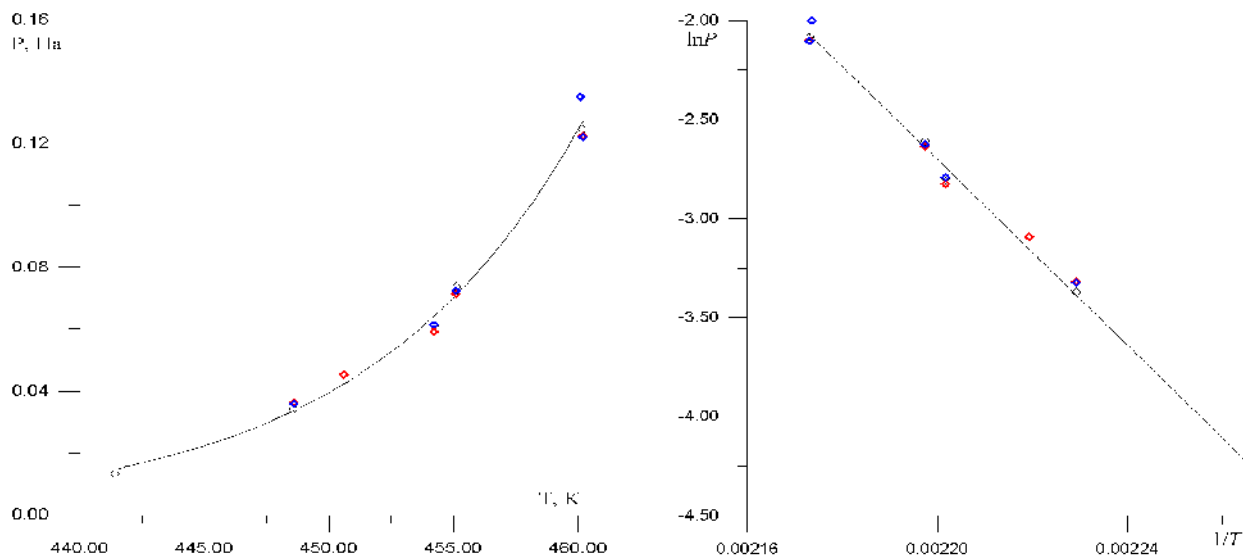


Рис. 1. Температурна залежність тиску насиченої пари  $\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енової кислоти (МК)

Розраховані значення ентальпій  $\Delta_{sub}H$  та ентропій  $\Delta_{sub}S$  сублімації, температурні інтервали їх визначення та середні температури цих інтервалів  $T_{сер}$  для досліджених речовин представлені в табл. 3.

Таблиця 3

**Значення ентальпій та ентропій сублімації досліджених сполук**

Речовина	$\Delta_{sub}H$ , кДж/моль	$\Delta_{sub}S$ , Дж/моль·К	Температурний інтервал, К	$T_{сер}$ , К
О	100,7±2,2	243±7	318,8 – 336,0	327,4
ОО	111,8±7,7	185±20	377,4 – 397,1	387,3
МО	109,0±6,6	165±17	390,0 – 419,8	404,9
ПО	113,6±6,6	166±16	414,6 – 428,9	421,8
К	102,2±4,2	202±12	347,7 – 377,9	362,8
ОК	208,6±7,3	381±17	426,2 – 434,7	430,4
МК	193,4±10,1	320±22	436,8 – 456,5	446,6
ПК	194,6±10,1	310±22	441,4 – 460,2	450,8

Ентальпії плавлення  $\Delta_{fus}H$  та ентальпії випаровування  $\Delta_vH$  сполук визначали на дериватографі 1500 D системи Paulik- Paulik-Erday. Для речовин МК та ПК їх визначити не вдалось у зв'язку з тим, що вони розкладались під час плавлення. Зі значень  $\Delta_{fus}H$  за рівнянням  $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H/T_{fus}$  були розраховані значення  $\Delta_{fus}S$  для досліджених сполук. Зведені характеристики процесів плавлення та випаровування подані у таблиці 4.

**Термодинамічні параметри процесів плавлення та випаровування досліджених сполук**

Речовина	$T_{fus}, K$	$\Delta_{fus}H,$ кДж/моль	$\Delta_{fus}S,$ Дж/моль·К	$\Delta_{vap}H,$ кДж/моль	$T_{vap}, K$
О	366,3	15,4±0,9	42,0±2,5	59,7±0,6	379,0
ОО	411,1	20,1±1,3	48,9±3,2	94,2±0,1	451,2
МО	444,9	26,8±0,5	60,1±1,1	88,6±0,3	463,1
ПО	451,1	22,3±0,2	49,4±0,4	87,4±0,1	467,6
К	413,2	22,9±0,6	55,5±1,5	72,8±0,5	454,8
ОК	447,6	25,3±0,4	56,5±0,9	104,5±1,3	491,9

Ентальпії фазових переходів досліджених сполук визначені при різних температурах, що обумовлено умовами проведення експерименту. Для перерахунку ентальпії фазового переходу з температури досліду до 298.15К необхідно знати величину змін теплоємності  $\Delta C_p$ , в цьому інтервалі температур.

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Величини  $\Delta C_p$  розраховували теоретично за двома незалежними методами. За першим методом зміну теплоємності фазових переходів сполук при 298,15К розраховували за адитивною схемою за рівняннями:

$$\begin{aligned} \Delta_{vap}H(298,15K) &= \Delta_{vap}H(T_{cep}) + (10,58 + 0,26 \cdot liquid C_p(298,15K)) \cdot (T_{cep} - 298,15K); \\ \Delta_{sub}H(298,15K) &= \Delta_{sub}H(T_{cep}) + (0,75 + 0,15 \cdot solid C_p(298,15K)) \cdot (T_{cep} - 298,15K); \\ \Delta_{fus}H(298,15K) &= \Delta_{fus}H(T_{cep}) + (0,75 + 0,15 \cdot solid C_p(298,15K)) \cdot (T_{cep} - 298,15K) - \\ &\quad - (10,58 + 0,26 \cdot liquid C_p(298,15K)) \cdot (T_{cep} - 298,15K); \end{aligned}$$

де  $liquid C_p$  і  $solid C_p$  — адитивні складові зміни теплоємності процесів випаровування, і сублімації, відповідно. В основі іншого методу є встановлена подібність питомих змін теплоємностей фазових переходів для різних класів органічних сполук при середніх температурах інтервалів їх досліджень. За цим методом перерахунок здійснювали за наступними рівняннями:

$$\begin{aligned} \Delta_{vap}H_{298,15} &= \Delta_{vap}H_{T_{cep}} + (0,591 \pm 0,026) \cdot M \cdot (T_{cep} - 298,15K); \\ \Delta_{sub}H_{298,15} &= \Delta_{sub}H_{T_{cep}} + (0,259 \pm 0,041) \cdot M \cdot (T_{cep} - 298,15K); \\ \Delta_{fus}H_{298,15} &= \Delta_{fus}H_{T_{fus}} \cdot \frac{0,35 \cdot T_{fus} + 298,15}{1,35 \cdot T_{fus}}; \end{aligned}$$

де  $M$  – молекулярна маса сполуки.

Результати розрахунків співпали в межах точності їх визначення. Величини ентальпій сублімації сполук при 298.15 К, розраховані з врахуванням середніх значень  $\Delta C_p$  та ентальпії утворення сполук в газоподібному стані, розраховані за рівнянням:

$$\Delta_f H_{298,15}(Г) = \Delta_f H_{298,15}(ТВ) + \Delta_{sub} H_{298,15}$$

представлені в табл. 5.

Таблиця 5

## Ентальпії утворення сполук в газоподібному стані (кДж/моль)

Реч,	$\Delta_f H_{298,15}$ (ТВ)	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	$exp \Delta_f H_{298,15}$ (Г)	$calc \Delta_f H_{298,15}$ (Бенсон)	$\Delta$
О	-95,1±0,8	101,3±2,5	101,5±2,3	6,3±2,4	-21,9	28,2
ОО	-14,6±4,8	115,4±8,0	117,2±8,6	101,7±9,9	56,7	45,0
МО	-50,1±4,9	113,3±6,9	115,4±7,6	64,3±9,0	56,7	7,6
ПО	-58,0±5,3	118,5±6,9	121,0±7,8	61,8±9,4	56,7	5,1
К	-419,6±1,8	103,9±4,6	104,5±4,6	-315,4±4,9	-365,1	49,7
ОК	-408,6±11,5	214,7±7,7	217,5±8,7	-192,5±14,4	-286,5	94,0
МК	-428,1±9,6	200,2±10,5	203,4±11,7	-226,3±15,3	-286,5	60,2
ПК	-431,3±6,8	201,6±10,5	204,9±11,7	-228,1±13,4	-286,5	58,4

В цій же таблиці представлені результати розрахунку ентальпій утворення в газовій фазі за адитивною схемою Бенсона. Ентальпії випаровування сполук теоретично розраховували за схемою Лебедева-Мірошніченка. Ці схеми володіють найбільшою базою групових внесків та обидві є представниками схем розрахунку за атомами з врахуванням першого оточення.

Для схеми Лебедева-Мірошніченка вперше з ентальпії випаровування фурил-2-оксиму розрахований груповий внесок оксимної групи  $\Delta_{vap} H_{298,15}(C_d-(C_d)(NOH)(H)) = 37,93$  кДж/моль. Практичне співпадіння експериментальних та теоретично розрахованих ентальпій випаровування в межах точності їх визначення (табл. 6) свідчить про адитивність ентальпій випаровування досліджених речовин і надає можливість теоретичного прогнозування цих величини для інших представників гомологічного ряду.

Таблиця 6

## Порівняння розрахованих ентальпій випаровування досліджених сполук за схемою Лебедева-Мірошніченка з експериментальними

Речовина	$exp \Delta_{vap} H_{298,15}$ , кДж/моль	$calc \Delta_{vap} H_{298,15}$ , кДж/моль	$\delta$ , кДж/моль
ОО	115,3±1,0	114,0	1,3
МО	111,3±1,3	114,0	-2,7
ПО	110,6±1,2	114,0	-3,4
К	85,6±1,1	83,4	2,2
ОК	134,2±2,6	132,4	1,8

Для схеми Бенсона з експериментальних даних ентальпій утворення в газовій фазі для оксиму ацетону, оксиму циклогесанону, ацеталь оксиму та октаналь оксиму розрахований раніше невідомий груповий внесок ( $\Delta_f H_{298,15}(N_i-(OH)) = -17,2$  кДж/моль).

Відмінності між експериментально одержаними та теоретично розрахованими значеннями ентальпій утворення в газоподібному стані (табл. 5) пояснені з точки зору трьох різних внутрішньомолекулярних напружень. Перше зумовлене поворотом площини бічного ланцюга відносно площини фуранового циклу (x для оксимів та у для фуранакрилових кислот), друге відповідає взаємодії фуранового циклу та нітрогрупи в орто-положенні (z), третє – взаємодії бензенового та фуранового циклів (L). Для розрахунку енергії цих напружень з відповідних

експериментально одержаних та теоретично розрахованих ентальпій утворення була складена перевизначена система восьми лінійних рівнянь з чотирма невідомими, в результаті розв'язку якої одержані наступні величини (кДж/моль):  $x = 28,2$ ,  $y = 53,0$ ,  $z = 40,3$ ,  $L = 6,4$ . Одержані поправки визначені для малої вибірки речовин, носять оціночний характер і будуть уточнюватись по мірі накопичення експериментального матеріалу.

Нітрофенільні похідні оксиму фурфуролу та фуранакрилової кислоти розглянуті як позиційні ізомери дизаміщених похідних бензену. Експериментально одержані ентальпії утворення газоподібних мета- та пара- нітропохідних сполук не відрізняються між собою в межах точності їх визначення і суттєво відрізняються від відповідних значень для орто-ізомерів.

Розгляд ентальпій утворення інших дизаміщених похідних бензену показав, що дана тенденція зберігається не завжди. Тому був проведений аналіз ентальпій утворення і випаровування широкої вибірки моно- та дизаміщених похідних бензену, відомих з літератури, з подальшим їх порівнянням з теоретично розрахованими за адитивними схемами. Середні значення відхилень для орто-, мета- та пара-заміщених похідних бензену (табл. 7) можуть бути використані як поправки на врахування ізомеризації в сполуках з двома замісниками в бензольному кільці.

Таблиця 7

### Значення поправок на взаємне положення замісників для дизаміщених похідних бензену

$\Delta_f H_{298}$ , кДж/моль			$\Delta_{vap} H_{298}$ , кДж/моль		
орто-	мета-	пара-	орто-	мета-	пара-
3.00	-5.10	-7.02	-4.79	1.08	0.05

Загальна поправка ентальпії утворення в газоподібному стані на орто-положення 2,38 кДж/моль за методом Бенсона наводиться для всіх органічних сполук, які можуть суттєво відрізнитись між собою в окремих класах речовин.

Оскільки у даній роботі досліджені ентальпійні властивості нітрофенільних похідних фурил-2-оксиму та  $\beta$ -(2-фурил)-проп-2-енової кислоти, то були проаналізовані досліджені раніше ентальпії сублімації, випаровування та утворення конденсованих та газоподібних саме нітропохідних бензолу. На основі значень цих величин побудовані графіки взаємозалежностей ентальпійних характеристик реакцій орто-мета (о-м) та орто-пара (о-п) ізомеризації, які апроксимовані рівняннями прямих:

$$\Delta_{sub} H_{298.15}(o-p) = 6,853 + 0,732 \cdot \Delta_{sub} H_{298.15}(o-m); \rho = 0,968$$

$$\Delta_{vap} H_{298.15}(o-p) = 1,034 + 2,856 \cdot \Delta_{vap} H_{298.15}(o-m); \rho = 0,979$$

$$\Delta_{solid} H_{298.15}(o-p) = -5,931 + 1,511 \cdot \Delta_{solid} H_{298.15}(o-m); \rho = 0,872$$

$$\Delta_{gas} H_{298.15}(o-p) = -8,443 + 0,774 \cdot \Delta_{gas} H_{298.15}(o-m); \rho = 0,935$$

Найкраще рівняннями прямих описуються ентальпійні характеристики процесів сублімації та випаровування ( $\rho = 0,968$  та  $0,979$ ) відповідно, оскільки, містять в собі інформацію тільки про енергію взаємодії між однаковими молекулами. Коефіцієнт кореляції переходів ентальпії утворення речовин в газоподібному стані дещо менший ( $\rho = 0,935$ ), бо ентальпія утворення в газоподібному стані містить похибки визначення ентальпій пароутворення та ентальпій утворення в конденсованому стані. Найбільше відхилення від прямої

спостерігається для переходу ентальпії утворення речовин в твердому стані ( $\rho = 0,872$ ), яке може бути обумовлено відмінностями в їх структурі. Одержані рівняння дають можливість розрахувати невідому ентальпійну властивість одного з ізомерів, за відомими відповідними величинами двох інших ізомерів.

В роботі виконані квантово-хімічні розрахунки властивостей речовини з найпростішою будовою фурил-2-оксиму, а також речовин, які приймають участь у реакції її горіння: кисню (триплетна форма), азоту, води та вуглекислого газу в програмному забезпеченні Gaussian-09, з використанням двох методів: DFT: B3LYP/6-311G (++, 2pd, 3df) та G4. Розраховані повні ентальпії  $H_{total}$  дослідженої речовини, кисню, вуглекислого газу, води та азоту. З цих величин за стехіометрією реакції розраховані теоретичні величина ентальпії згоряння сполуки та порівняна з експериментальною. Одержані відхилення обох методів розрахунку від експериментальних даних (46 та 200 кДж/моль) показують їх непридатність для одержання надійних термодинамічних величин.

Температурні залежності розчинності сполук в органічних розчинниках були одержані гравіметричним методом. Перед початком досліджень речовину заливали розчинником і витримували 48 годин при кімнатній температурі. Розчинники очищали фракційною перегонкою з наступною їх ідентифікацією за показником заломлення. Чистота сполук була підтверджена результатами газо-рідинної хроматографії на приладі „ЛХМ-8Д” з детектором по теплопровідності.

Час розчинення при перемішуванні становив 45 хвилин. Досліди проводились в режимі як підвищення, так і пониження температури. Відсутність петлі гістерезису підтвердила встановлення рівноваги.

З лінійної форми рівняння Шредера  $\ln x_2 = \Delta_{sol}S/R - \Delta_{sol}H/(R \cdot T)$  були розраховані ентальпії  $\Delta_{sol}H$  та ентропії  $\Delta_{sol}S$  розчинення, де  $x_2$  – мольна частка розчиненої речовини.

Для прикладу на рис. 2 представлені температурна залежність розчинності а також лінійна форма рівняння Шредера для розчинності 5-(3-нітрофеніл)-2-фурил-оксиму (МО) у ацетонітрилі.

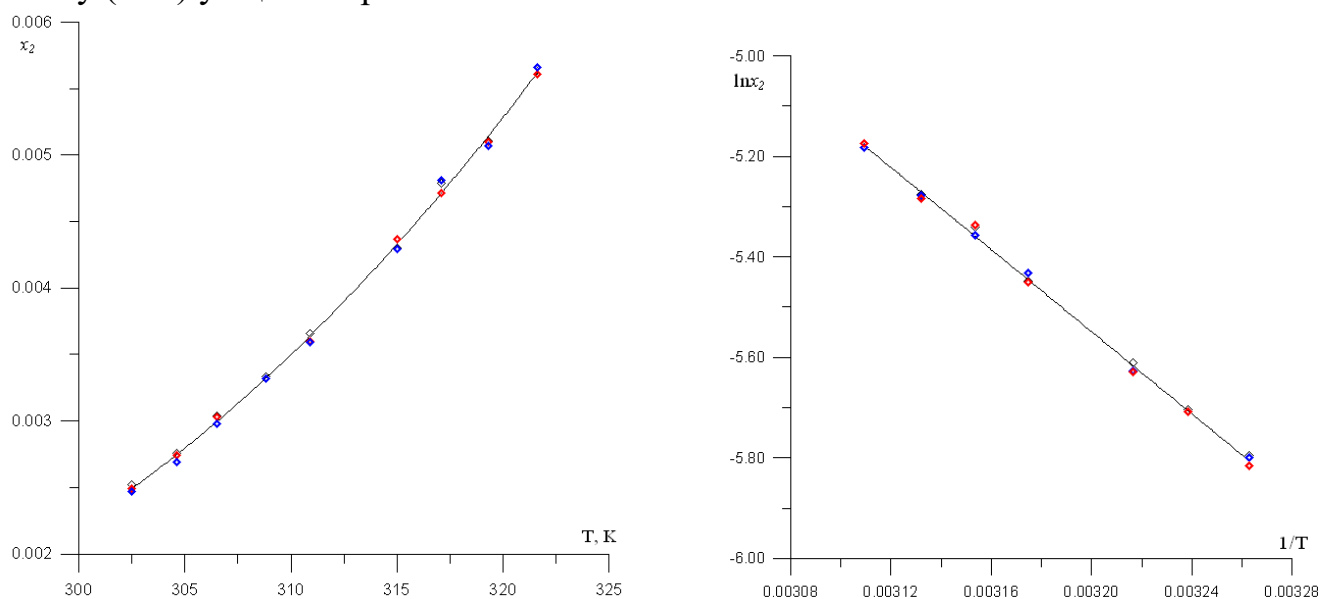


Рис. 2. Температурна залежність розчинності 5-(3-нітрофеніл)-2-фурил-оксиму (МО) в ацетонітрилі

Для визначення термодинамічних характеристик розчинення (*sol*) розглянули цикл, який включає сублімацію речовин (*sub*) та їх подальший перехід в розчин з утворенням сольватів – сольватація (*solv*). Відповідні термодинамічні співвідношення записали у вигляді наступних рівнянь для ентальпії та ентропії розчинення:  $\Delta_{sol}H = \Delta_{sub}H + \Delta_{solv}H$ ;  $\Delta_{sol}S = \Delta_{sub}S + \Delta_{solv}S$ .

Результати розрахунку ентальпій (кДж/моль), ентропій (Дж/моль·К) та енергій Гіббса (кДж/моль) процесів сольватації при середніх температурах інтервалів досліджень розчинності наведені в таблиці 8.

Таблиця 8

**Термодинамічні параметри сольватації досліджених сполук у обраних органічних розчинниках**

Розчинник	$T_{sol}, K$	$\Delta_{solv}H_{T_{sol}}$	$\Delta_{solv}S_{T_{sol}}$	$\Delta_{solv}G_{T_{sol}}$	$x_2(T_{sol})$
2-фурил оксим					
Гексан	305	-55.9±2.4	-138.0±6.7	-13.7±	0.00637
5-(2-нітрофеніл)-2-фурил-оксим					
Пропан-2-ол	310	-91.1±7.7	-151±20	-44.4±9.9	0.01675
Ацетонітрил	310	-93.3±7.7	-152±20	-46.2±9.9	0.03378
Етилацетат	310	-98.8±7.7	-163±20	-48.3±9.9	0.07636
Бензен	310	-74.4±7.7	-113±20	-39.5±9.9	0.00256
5-(3-нітрофеніл)-2-фурил-оксим					
Пропан-2-ол	313	-75.7±6.7	-103±17	-43.3±8.5	0.0036
Ацетонітрил	313	-80.0±6.7	-116±16	-43.6±8.3	0.00398
Етилацетат	313	-91.3±6.7	-144±16	-46.2±8.3	0.01096
Бензен	313	-76.8±6.7	-120±16	-39.2±8.3	0.00073
5-(4-нітрофеніл)-2-фурил-оксим					
Пропан-2-ол	310	-88.4±6.6	-133±16	-47.2±8.3	0.00208
Ацетонітрил	310	-96.1±6.6	-148±16	-50.1±8.3	0.00637
Етилацетат	310	-103.1±6.6	-166±16	-51.8±8.3	0.01232
Бензен	310	-71.0±6.6	-79±16	-46.4±8.3	0.00151
β-(фурил-2)-проп-2-енова кислота					
Пропан-2-ол	300	-82.5±4.2	-157±12	-35.3±5.5	0.07175
Ацетонітрил	300	-74.8±4.2	-142±12	-32.2±5.5	0.02041
Етилацетат	300	-84.8±4.2	-165±12	-35.4±5.5	0.07454
Бензен	300	-64.0±4.2	-112±12	-30.3±5.5	0.00974
Диметилкетон	300	-87.7±4.2	-173±12	-35.8±5.5	0.08737
β-(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота					
Пропан-2-ол	306	-176.6±6.6	-319±17	-79.0±8.4	0.00331
Ацетонітрил	306	-191.9±6.6	-368±17	-79.3±8.4	0.00381
Етилацетат	306	-198.2±6.6	-380±17	-81.9±8.4	0.01061
Диметилкетон	306	-199.2±6.6	-376±17	-84.3±8.4	0.02731

В ряді розчинників пропан-2-ол – ацетонітрил – етилацетат зменшується акцепторне число  $A_N$  (табл. 9) і зростає хімічна спорідненість (енергія Гіббса розчинення  $\Delta_{solv}G_{T_{sol}}$ ) для досліджених нітрофенільних похідних (ОО, МО, ПО, ОК) (табл. 8). Для оксимів та кислот характерна наявність міжмолекулярних водневих

зв'язків N:···НО та O:···НО, відповідно. Чим більша здатність розчинника до протонізації, тим більшу кількість цих зв'язків він може зруйнувати.

Таблиця 9

**Фізичні властивості обраних органічних розчинників**

Розчинник	$T_{кип}, K$	$n_D^{20}/n_D^{20}$ (літ)	$\epsilon$	$\mu, D$	$A_N$	$D_N$
Етилацетат	350,0	1,3722/1,3724	6,02	1,85	9,3	17,1
Ацетонітрил	354,6	1,3440/1,3442	37,5	3,5	18,9	14,1
Пропан-2-ол	355,4	1,3771/1,3771	19,9	1,68	22,3	20,0

Для  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти (К) спостерігається зростання хімічної спорідненості (табл. 8) зі зменшенням діелектричної проникності (табл. 9) в ряді розчинників ацетонітрил – пропан-2ол – етилацетат. На відміну від нітрофенільних похідних (ОО, МО, ПО, ОК) у  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-еновій кислоті (К) фурановий цикл не екранується з обох сторін іншими частинами молекули, тому, імовірно, саме його взаємодія з розчинником є визначальною частиною процесу сольватації.

Встановлено існування компенсаційного ефекту (прямопропорційна залежність між величинами  $\Delta_{solv}H$  і  $\Delta_{solv}S$ ) в рівнянні  $\Delta_{solv}H = f(\Delta_{solv}S)$  для досліджених сполук у різних розчинниках (рис. 3).

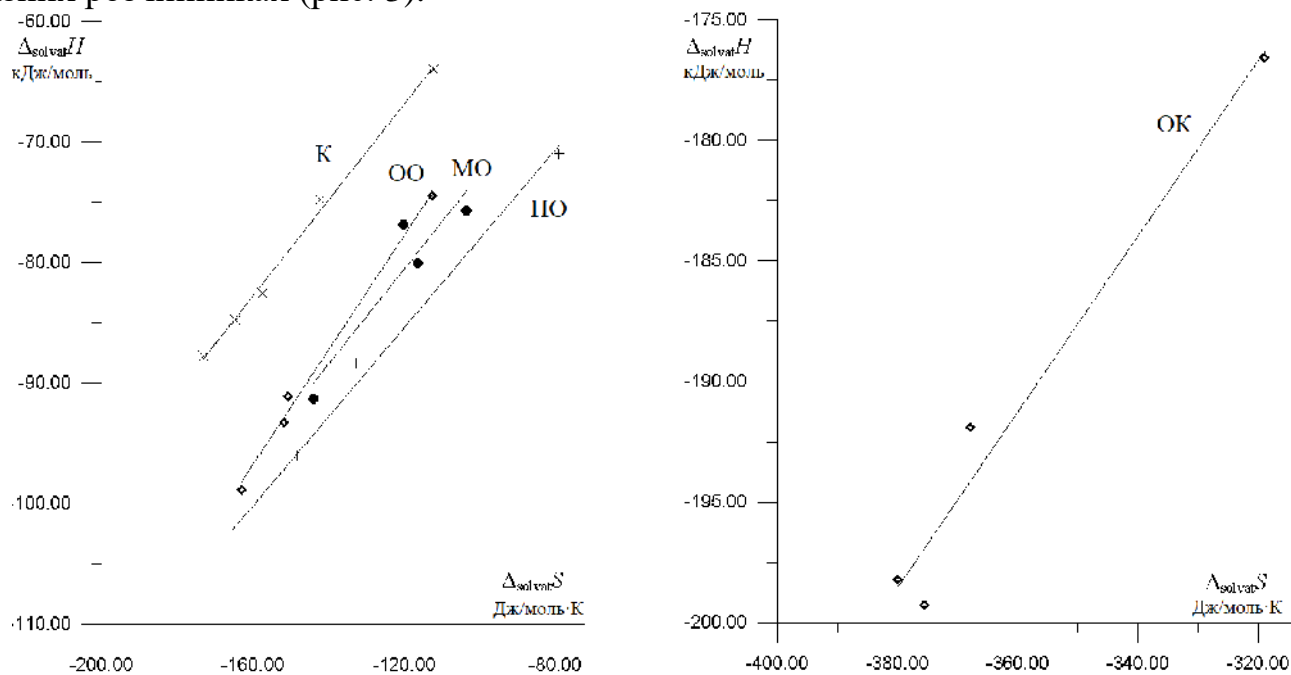


Рис. 3. Взаємозв'язок між величинами  $\Delta_{solv}H$  та  $\Delta_{solv}S$  досліджених сполук у різних розчинниках.

Посилення взаємодії між молекулами речовин і розчинника спричиняє пониження конфігураційної свободи системи, а отже, і зменшення ентропії.

Залежність  $\Delta_{solv}H = f(\Delta_{solv}S)$  для всіх досліджених сполук на одному графіку представлена на рис. 4.

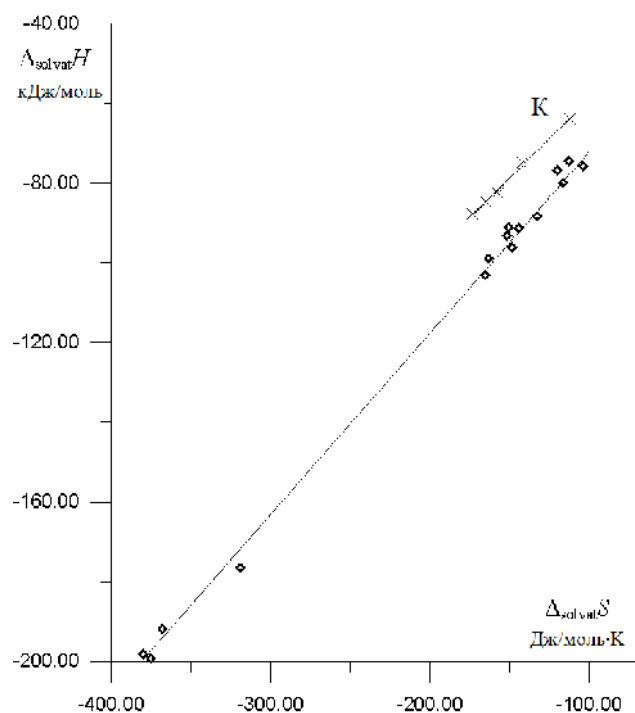


Рис. 4. Взаємозв'язок між величинами  $\Delta_{solva}H$  та  $\Delta_{solva}S$  для нітрофенільних сполук

З графіка видно, що компенсаційний ефект для всіх нітрофенільних сполук задовільно апроксимується одним лінійним рівнянням  $\Delta_{solva}H = 454,6 \cdot \Delta_{solva}S - 26,75$ . Ця ж залежність для  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-єнової кислоти (К) знаходиться осторонь від цього спільного рівняння. Отже, механізми процесів сольватації кислоти та сольватації її нітрофенільних похідних (ОО, МО, ПО, ОК) відмінні між собою.

## ВИСНОВКИ

Експериментальними та розрахунковими методами визначені фундаментальні термодинамічні властивості оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти та їх нітрофенільних похідних, а також термодинамічні характеристики їх розчинності, необхідні при розробці наукових засад їх синтезу, очищення та застосування.

1. Комплексне дослідження ступеня індивідуальності використаних зразків (елементний аналіз, спектроскопія, рідинна хроматографія високого тиску) підтвердили їх придатність для прецизійних термодинамічних вимірювань.
2. Надійність одержаних даних термодинамічних властивостей досліджених речовин забезпечена використанням еталонних зразків бензойної кислоти, адипінової кислоти, біфенілу, саліцилової кислоти та нітрату срібла для калібрування експериментальних установок, статистичним опрацюванням експериментальних даних, та підтверджена порівнянням отриманих результатів з надійними літературними даними.
3. Застосування адитивних схем для розрахунку ентальпійних властивостей досліджених сполук дозволило визначити невідомі раніше групові внески в адитивну схему Бенсона ( $\Delta_f H_{298,15}(\text{Ni}-(\text{OH})) = -17,2$  кДж/моль) та Лебедева-Мірошніченка ( $\Delta_{vap} H_{298,15}(\text{Cd}-(\text{Cd})(\text{NOH})(\text{H})) = 37,93$  кДж/моль).
4. Порівнянням експериментально одержаних ентальпій утворення з теоретично розрахованими визначені внески ентальпій напружень у молекулах досліджених сполук в адитивну схему Бенсона:

- поворот бічного ланцюга – 28,2 та 53,0 кДж/моль для оксиму фурфуролу та фуранакрилових кислот, відповідно;
- взаємодія бензенового та фуранового циклів – 6,4 кДж/моль;
- взаємодія нітрогрупи та фуранового циклу в орто-положенні арильного замісника – 40,3 кДж/моль).

5. Проведений аналіз впливу позиційної ізомеризації нітрогрупи в арильному заміснику дозволив встановити рівняння зв'язку між ентальпіями орто-мета та орто-пара ізомеризації у дизаміщених нітропохідних бензену.

6. З встановлених гравіметричним методом температурних залежностей розчинності досліджених сполук в органічних розчинниках різної природи:

- розраховані термодинамічні параметри сольватації та проведений аналіз впливу природи розчинника на енергетичні параметри цього процесу, встановлена наявність компенсаційного ефекту;
- виявлена більша хімічна спорідненість нітрофенільних похідних оксиму фурфуролу та фуранакрилової кислоти до розчинників з низьким акцепторним числом, що дозволяє оптимізувати процес вибору розчинників для реакцій за їх участю.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. A.S. Marshalek, I.B. Sobechko, N.I. Velychkivska, Yu.I. Horak, V.M. Dibrivnyi, Thermodynamic properties of furfural oxime // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841.– С.26-31. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні ефузійних та калориметричних досліджень та аналізі отриманих результатів).*
2. А. Маршалек, І. Собечко, Ю. Горак, В. Кочубей, В. Дібрівний, Ю. Раєвський, Термодинамічні властивості розчинів оксиму 5-(2- нітрофеніл)-2-фурфуролу та β-[5-(2-нітрофеніл)- 2-фурил]- акрилової кислоти в органічних розчинниках // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57. – Ч. 2. – С. 387–394. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні досліджень розчинності та аналізі отриманих результатів).*
3. А. Marshalek, I. Sobechko, Yu. Horak, V. Dibrivnyi Thermodynamic Properties of Solubility for Nitrophenyl Derivatives of Furfural Oxime in Organic Solvents // Modern Organic Chemistry Research. №3. – V. 2. – 2017. P. 81–91. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні досліджень розчинності та аналізі отриманих результатів).*
4. А.С. Маршалек, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак, В.В. Кочубей, В.М. Дібрівний Термодинамічні параметри розчинення оксимів 5-нітрофеніл фурфуролів в етилацетаті. Вопросы химии и химической технологии. Т. 1(110). 2017. С. 18-22. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні досліджень розчинності та аналізі отриманих результатів).*
5. V. Dibrivnyi, I. Sobechko, M. Puniak, Yu. Horak, M. Obushak, Yu. Van-Chin-Syan, A.Marshalek, N. Velychkivska, Thermodynamic properties of 5(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde isomers // Chemistry Central Journal. – 2015. – 9:67. DOI 10.1186/s13065-015- 0144-x. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні ефузійних досліджень).*

6. Маршалек А.С., Прокоп Р.Т., Собечко І.Б., Горак Ю.І., Дібрівний В.М. Термодинамічні властивості деяких пара-нітро-фенільних дизаміщених похідних фурану. *Вопросы химии и химической технологии*. Т. 1(111). 2017. С. 36-41. *(Особистий внесок автора полягає у проведенні ефузійних та калориметричних досліджень та аналізі отриманих результатів)*.
7. Маршалек А.С. «Термодинамічні параметри розчинення 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-оксиму в органічних розчинниках» / Маршалек А.С., Собечко І.Б., Дібрівний В.М. // Тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». Дніпропетровськ: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 2015. С. 58.
8. Б. Гайдук «Ентальпії сублимації похідних фурану» / Четвержук Я., Маршалек А., Кос Р., Сергеев В., Гайдук Б. // XIV Міжнародна конференція «Львівські хімічні читання». Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка. 2015. С. 177.
9. Marshalek A.S. «Sublimation enthalpies of furan derivatives» / A.S. Marshalek, R.V. Kos, Ya.A. Chetverzhuk, Yu.I. Horak, I.B. Sobechko // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Novgorod: Nizhni Novgorod University Press, 2015. P. 145.
10. Вахула А. «Термодинамічні параметри розчинення арилфуранових похідних в ацетонітрилі» / Кос Р., Четвержук Я., Маршалек А., Вахула А. // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості». Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2016. С. 168.
11. Маршалек А. «Термодинамічні параметри розчинення 5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-оксиму в органічних розчинниках» / Маршалек А., Собечко І., Дібрівний В., Горак Ю., Кочубей В // II Міжнародна наукова конференція «Actual problems of chemistry and technology of organic substances». Львів: Видавництво Львівської політехніки. 2015. С. 66.
12. Dibrivnyi V. «Thermodynamic properties of some heterocyclic biologically active compounds» / V. Dibrivnyi, I. Sobechko, Yu. Horak, A. Marshalek, Ya. Chetverzhuk, R. Kos // 6th Rostocker International Conference: «Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics». Rostock, Germany. 2017. P. 24.

## АНОТАЦІЯ

**Маршалек А.С. Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-фенілфуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія» (102 – Хімія). – Національний університет «Львівська політехніка». Львівський національний університет імені Івана Франка. Львів, 2017.

Методом бомбової калориметрії спалювання визначені енергії згоряння сполук та розраховані стандартні ентальпії утворення в конденсованому стані. Ефузійним методом Кнудсена досліджені температурні залежності тисків насиченої пари сполук та розраховані ентальпії сублімації. Дериватографічним методом аналізу визначені ентальпії плавлення та випаровування. Досліджені температурні залежності розчинності сполук в органічних розчинниках, розраховані ентальпії та ентропії розчинення. Здійснений перерахунок ентальпій фазових переходів до 298К, розраховані ентальпії утворення досліджених сполук в газоподібному стані. Експериментальні значення ентальпій випаровування порівняні з теоретично розрахованими за схемою Лебедева-Мірошниченка, а значення ентальпій утворення в газоподібному стані співставлені з відповідними, розрахованими за адитивною схемою Бенсона. Пояснені розбіжності між вищевказаними величинами. Проведений аналіз взаємного впливу замісників у дизаміщених похідних бензену та запропоновані поправки у схему Бенсона на ізомеризацію. Детально проаналізовані термодинамічні властивості дизаміщених нітропохідних бензену та виявлені залежності між характеристиками сполук та взаємним положенням замісників. Запропоновані рівняння, за якими можна розраховувати невідому властивість одного ізомеру за наявності відповідних величин для двох інших. Розраховані ентальпії сольватації досліджених сполук в обраних органічних розчинниках та проведений аналіз впливу природи розчинника та розчиненої речовини на величини ентальпій сольватації.

**Ключові слова:** фурил-2-оксим,  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енова кислота, ентальпія утворення, сублімація, сольватація, ізомеризація, калориметрія спалювання, ефузійний метод Кнудсена, дериватографія.

## АННОТАЦИЯ

**Маршалек А.С. Термодинамические свойства нитрозамещенных 5-фенилфурановых соединений и их растворимости в органических растворителях. - На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук (доктора философии) по специальности 02.00.04 «Физическая химия» (102 - Химия). - Национальный университет "Львовская политехника". Львовский национальный университет имени Ивана Франко. Львов, 2017.

Методом бомбовой калориметрии сжигания определены энергии сгорания соединений и рассчитаны стандартные энтальпии образования в конденсированном состоянии. Ефузионным методом Кнудсена исследованы температурные зависимости давлений насыщенного пара соединений и рассчитаны энтальпии сублимации. Дериватографическим методом анализа определены энтальпии плавления и испарения. Исследованы температурные зависимости растворимости соединений в органических растворителях, рассчитаны энтальпии и энтропии растворения. Осуществлен перерасчет энтальпий фазовых переходов в 298К, рассчитаны энтальпии образования исследованных соединений в газообразном состоянии. Экспериментальные значения энтальпий испарения сравнены с теоретически рассчитанными по схеме Лебедева-Мирошниченко, а значение энтальпий образования в газообразном состоянии сопоставлены с соответствующими, рассчитанными по аддитивной схеме Бенсона. Объяснены различия между вышеуказанными величинами. Проведенный анализ взаимного влияния заместителей в дизамещенных производных бензола и предложены поправки в схему Бенсона на изомеризацию. Подробно проанализированы термодинамические свойства дизамещенных нитропроизводных бензола и выявлены зависимости между характеристиками соединений и взаимным положением заместителей. Предложенные уравнения, по которым можно рассчитывать неизвестную свойство одного изомера при наличии соответствующих величин для двух других. Рассчитаны энтальпии сольватации исследованных соединений в избранных органических растворителях и проведен анализ влияния природы растворителя и растворенного вещества на величины энтальпий сольватации.

**Ключевые слова:** фурил-2-оксим,  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-эновая кислота, энтальпия образования, сублимация, сольватация, изомеризация, калориметрия сжигания, ефузионный метод Кнудсена, дериватография.

## SUMMARY

**Marshalek A.S. Thermodynamic properties of nitro substituted 5-phenyl-furan compounds and their solubility in organic solvents.** - On the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of a candidate of chemical sciences (doctor of philosophy) in specialty 02.00.04 "Physical chemistry" (102 - Chemistry). - Lviv National Polytechnic University. Lviv Ivan Franko National University. Lviv, 2017.

Using the combustion bomb calorimetry method the combustion energies of the compounds were determined and the standard formation enthalpies in a condensed state were calculated. Using the Knudsen effusion method the temperature dependences of the saturated vapor pressure of the compounds were investigated and the sublimation enthalpies were calculated. From derivatographic analysis data the melting and evaporation enthalpies were determined. From the temperature dependences of the solubility of compounds in organic solvents, the dissolution enthalpies and were calculated. The adjustment of the phase transitions enthalpies to 298K was performed; the formation enthalpies of the investigated compounds in the gaseous state were calculated. Experimental values of the enthalpies of evaporation were compared with the theoretically calculated by the scheme of Lebedev-Miroshnichenko, and the values of the enthalpies of formation in the gaseous state were compared with the corresponding, calculated according to the additive scheme of Benson. The differences between the abovementioned quantities were explained. The analysis of the mutual influence of the substituents in the disubstituted benzene derivatives was carried out and the corrections to the Benson scheme for isomerization were proposed. The thermodynamic properties of disubstituted nitrogen-containing benzene derivatives have been analyzed in detail and dependencies between the characteristics of the compounds and the mutual positions of the substituents were revealed. The equations by which one can calculate the unknown property of one isomer in the presence of the corresponding quantities for the other two were proposed. The enthalpies of solvation of the investigated compounds in selected organic solvents were calculated and an analysis of the influence of the nature of the solvent and the dissolved substance on the magnitudes of solvation enthalpies has been carried out.

**Key words:** furyl-2-oxime,  $\beta$ -(furyl-2)-prop-2-enoic acid, formation enthalpy, sublimation, solvation, isomerization, combustion calorimetry, Knudsen effusion method, derivatography.

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