

Національний університет “Львівська політехніка”  
Міністерство освіти і науки України  
Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Маршалек Андрій Сергійович

УДК (544.31.031+544.351.3):547.326

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках

02.00.04 – Фізична хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ А.С. Маршалек

Науковий керівник – Дібрівний Володимир Миколайович, доктор хімічних наук, професор.

Львів – 2017

## АНОТАЦІЯ

Маршалек А.С. Термодинамічні властивості нітрозаміщених 5-феніл-фуранових сполук та їх розчинності в органічних розчинниках. – Кваліфікаційна наукова праця 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.

Термодинамічний аналіз сполук є одним з основних етапів при створенні та оптимізації більшості хімічних технологій та процесів. Тому детальний аналіз термодинамічних характеристик речовин дозволяє моделювати і прогнозувати ефективність умов проведення багатьох хімічних процесів.

Нітрогенвмісні сполуки знайшли широке практичне застосування у виробництві медичних препаратів, біологічно-активних, вибухових речовин, в гумовій промисловості (вулканізатори), при виготовленні пластмас, синтетичних волокон, барвників, пестицидів. Завдяки широкому практичному застосуванню нітрогенвмісних сполук дослідженню їх термодинамічних властивостей присвячена велика кількість робіт і навіть монографій. Сполуки з нітрофенільним фрагментом також знайшли широке практичне застосування, але їх термодинамічні характеристики почали досліджувати відносно недавно.

Оксими – це клас сполук, які почали вивчати зовсім недавно, на даний момент визначені термодинамічні характеристики лише декількох речовин з оксимним фрагментом. Оксими фурфуролу застосовуються в якості інгібіторів нітрифікації ґрунтів, в якості проміжних сполук в синтезі медичних препаратів з антитуберкульозною, протигрибковою дією, а також для багатьох синтезів дизаміщених похідних фурану. Фенільні похідні оксиму фурфуролу проявляють спазмолітичні, судинорозширювальні, кардіотропні та антивірусні властивості.

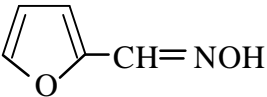
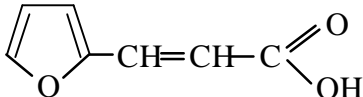
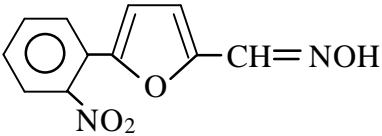
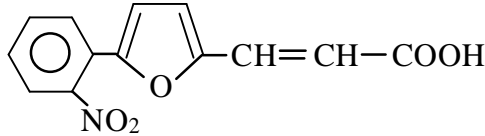
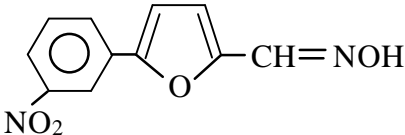
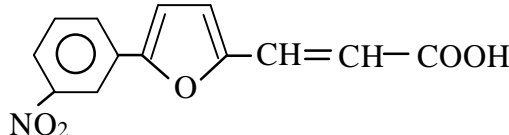
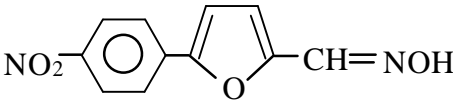
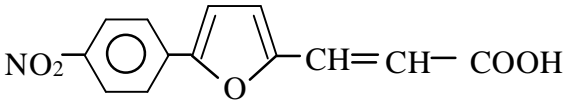
Похідні акрилової кислоти також знайшли широке застосування в синтезі полімерних матеріалів для виробництва полімерного скла, світлостабілізаторів та

люмінофорів. Вони застосовуються для синтезу сполук з антимікробними властивостями.

Незважаючи на широке використання оксимів та похідних акрилової кислоти, їхні термодинамічні властивості практично не досліджені, а поведінку цих сполук в розчинах взагалі немає інформації. Для термохімічних досліджень було обрано фурил-2-оксим,  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енову кислоту та їх нітрофенільні похідні (табл. I).

Таблиця I

**Структурні формули досліджених сполук**

O		K	
OO		OK	
MO		MK	
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). Чистота сполук підтверджена результатами хроматографії високого тиску на приладі Agilent 1100 HPLC. Домішки не були виявлені.

Ентальпії згорання  $\Delta_c H^\circ$  кристалічних оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти та їх нітрофенільних похідних (табл. II) визначали методом бомбової калориметрії спалювання на модифікованому серійному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою з наступним розрахунком їх ентальпій утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})}$  з врахуванням поправки на роботу розширення і поправки Уошберна.

## Термодинамічні властивості досліджених сполук

Сполука	$\Delta_C H^\circ$	$\Delta_f H^\circ_{(298,15K)}$ (ТВ)	$\Delta_{sub} H_{298}$	$\Delta_f H^\circ_{(298,15K)}$ (Г)
O	-2587,1±0,8	-95,1±0,8	101,4±2,3	6,3±2,4
OO	-5457,3±4,8	-14,6±4,8	116,3±8,6	101,7±9,9
MO	-5421,8±4,9	-50,1±4,9	114,4±7,6	64,3±9,0
ПО	-5413,9±5,3	-58,0±5,3	119,8±7,8	61,8±9,4
K	-3192,5±1,8	-419,6±1,8	106,2±4,6	-315,4±4,9
OK	-5993,3±11,5	-408,6±11,5	216,1±8,7	-192,5±14,4
MK	-5973,8±9,6	-428,1±9,6	201,8±11,7	-226,3±15,3
PK	-5970,6±6,8	-431,3±6,8	203,2±11,7	-228,1±13,4

Досліджені сполуки – речовини з низьким тиском насиченої пари. Тому їх ентальпії сублімації визначали за допомогою інтегрального ефузійного методу Кнудсена (табл. II). Ентальпії плавлення та випаровування сполук визначали на дериватографі 1500 D системи Paulik- Paulik-Erday.

Величини змін теплоємності  $\Delta C_p$  під час фазових переходів необхідні для перерахунку ентальпій фазових переходів з середньої температури досліджуваного інтервалу до 298,15K розраховані теоретично за двома незалежними методами. Результати розрахунків співпали в межах точності їх визначення. Величини ентальпій сублімації сполук при 298,15K, розраховані з врахуванням середніх значень  $\Delta C_p$  та ентальпії утворення сполук в газоподібному стані представлені в табл. II.

В роботі зроблена спроба застосування адитивних схем для розрахунку ентальпій утворення в газовій фазі за схемою Бенсона та ентальпій випаровування сполук за схемою Лебедева – Мірошніченка. Ці схеми володіють найбільшою базою групових внесків, та є представниками схем розрахунку за атомами з врахуванням першого оточення. Відмінності між експериментально одержаними та теоретично розрахованими значеннями ентальпій утворення в газоподібному стані пояснені з точки зору напружень, які виникають у молекулах внаслідок спряження та утворення спільної  $\pi$ -хмари, а також наявності сил відштовхування

між фурановим циклом та нітрогрупою в орто-положенні навколо бензенowego кільця.

Проведений аналіз термодинамічних властивостей дизаміщених похідних бензену з подальшим порівнянням з теоретично розрахованими за адитивною схемою Бенсона. Значення відхилень дуже сильно відрізняються між собою в залежності від природи замісників (від 0 до 24 кДж/моль для ентальпій випаровування та від 0 до 45 кДж/моль для ентальпій утворення в газовій фазі). Середні значення відхилень (таблиця III) можуть бути використані лише для дуже грубої оцінки поправок на взаємне положення замісників навколо бензенowego циклу.

Таблиця III

**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

Для детальнішого аналізу впливу взаємного розташування замісників навколо бензольного кільця були вибрані величини ентальпійних властивостей вже досліджених раніше сполук, в яких нітрогрупа змінює своє положення відносно іншого замісника в бензольному циклі. Побудовані графіки взаємозалежностей ентальпійних характеристик реакцій орто-мета та орто-пара ізомеризації для ентальпій утворення в газоподібному стані, а також для процесів сублимації та випаровування. Одержані залежності задовільно описуються рівняннями прямих (I-III).

$$\Delta_{sub} H_{298}(o-p) = 6,853 + 0,732 \cdot \Delta_{sub} H_{298}(o-m); \rho = 0,968 \quad (I)$$

$$\Delta_{vap} H_{298}(o-p) = 1,034 + 2,856 \cdot \Delta_{vap} H_{298}(o-m); \rho = 0,979 \quad (II)$$

$$\Delta_{gas} H_{298}(o-p) = -8,443 + 0,774 \cdot \Delta_{gas} H_{298}(o-m); \rho = 0,935 \quad (III)$$

Одержані залежності дають можливість оцінити величини ентальпійних властивостей одного з ізомерів, для якого це неможливо зробити експериментально, за даними відповідних величин для двох інших ізомерів.

Крім того виконані квантово-хімічні розрахунки в програмному забезпеченні Gaussian-09, використовуючи два методи: DFT: B3LYP/6-311G (++, 2pd, 3df) та G4. Розраховували повні ентальпії  $H_{total}$  дослідженої речовини (фурил-2-оксим), а також простих речовин, які приймають участь у реакції їх горіння: кисню (триплетна форма), вуглекислого газу, води та азоту. З цих величин за стехіометрією реакції розраховувані теоретичні величини ентальпії згоряння сполук та порівняні з експериментальною. Одержані відхилення від експериментальних даних (46 та 200 кДж/моль) не дозволяють користуватись цими методами розрахунку для надійних термодинамічних досліджень.

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 очищували фракційною перегонкою з наступною їх ідентифікацією за показником заломлення. Чистота сполук була підтверджена результатами газорідинної хроматографії на приладі „ЛХМ-8Д” з детектором 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 температурних залежностей розчинності використовуючи лінійну форму рівняння Шредера були розраховані ентальпії та ентропії розчинення.

Таблиця IV

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

Розчинник	$T_{sol}$ K	$\Delta_{sol}H_{T_{sol}}$	$\Delta_{sol}S_{T_{sol}}$	$\Delta_{sol}G_{T_{sol}}$	$x_2(T_{sol})$
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

Розчинник	$T_{sob}$ K	$\Delta_{solv}H_{Tsol}$	$\Delta_{solv}S_{Tsol}$	$\Delta_{solv}G_{Tsol}$	$x_2(T_{sol})$
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
$\beta$ -(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
$\beta$ -(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

З одержаних величин ентальпій та ентропій розчинення та сублімації розраховані термодинамічні параметри процесів сольватації досліджених сполук в обраних розчинниках (табл. IV). В ряді розчинників пропан-2-ол – ацетонітрил – етилацетат зменшується акцепторне число  $A_N$ , яке характеризує здатність

розчинника до протонізації, тобто захоплення атома водню і зростає хімічна спорідненість, яка характеризується енергією Гіббса, для нітрофенільних похідних. Для оксимів та кислот характерна наявність міжмолекулярних водневих зв'язків  $N:\cdots HO$  та  $O:\cdots HO$ , відповідно. Чим більша здатність розчинника до протонізації, тим більшу кількість цих зв'язків він може зруйнувати. Встановлена наявність компенсаційного ефекту (пропорційна залежність між величинами  $\Delta_{solv}H$  та  $\Delta_{solv}S$ ) для досліджених сполук у обраних розчинниках. Явище ентальпійно-ентропійної компенсації полягає у тому, що посилення взаємодії між молекулами спричиняє пониження конфігураційної свободи системи, а отже, і зменшення ентропії.

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

## SUMMARY

Marshalek A.S. Thermodynamic properties of nitro substituted 5-phenyl-furan compounds and their solubility in organic solvents. - Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

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

Thermodynamic analysis of compounds is one of the main steps in the creation and optimization of most chemical technologies and processes. Therefore, a detailed analysis of the thermodynamic characteristics of substances allows to simulate and predict the conditions efficiency for many chemical processes.

Nitrogen-containing compounds have been widely used in the synthesis of medical drugs, biologically active, explosive substances, in the rubber industry (vulcanizers), in the manufacture of plastics, synthetic fibers, dyes, pesticides. Due to the wide practical application of nitrogen-containing compounds, a large number of works and even monographs are devoted to the study of their thermodynamic properties. The compounds with the nitrophenyl fragment also found a wide practical application, but their thermodynamic characteristics began to be investigated relatively recently.

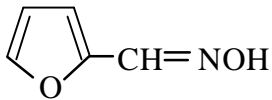
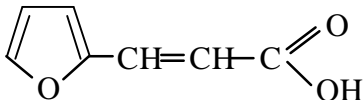
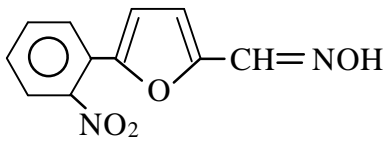
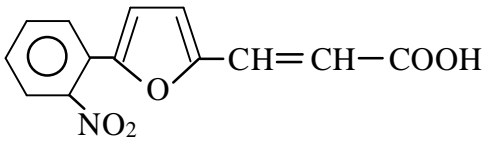
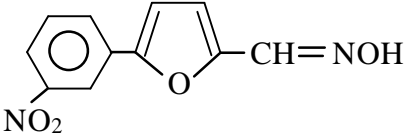
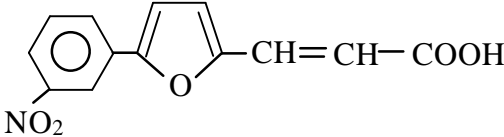
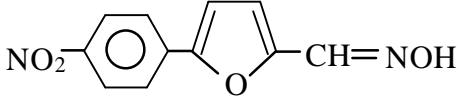
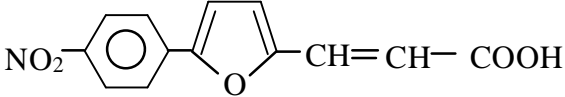
Oximes is a class of compounds that have begun being studied recently, at the moment thermodynamic characteristics of only a few substances with an oxime fragment have been determined. The oximes of furfural are used as inhibitors of nitrification, as intermediates in the synthesis of medicines with anti-TB, antifungal effects, as well as for many syntheses of disubstituted derivatives of furan. Phenyl derivatives of furfural oxime exhibit antispasmodic, vasodilator, cardiotropic and antiviral properties.

Derivatives of acrylic acid are also widely used in the synthesis of polymeric materials for the production of polymeric glass, light stabilizers and luminophors. They are used to synthesize compounds with antimicrobial properties. Despite the widespread use of oximes and acrylic acid derivatives, their thermodynamic properties are

practically not studied, and there is no information on the behavior of these compounds in solutions. Furyl-2-oxime,  $\beta$ -(furyl-2)-prop-2-enoic acid and their nitrophenyl derivatives (Table I) were selected for thermochemical studies.

Table I

Structural formulae of investigated compounds

O		A	
OO		OA	
MO		MA	
PO		IIA	

The structure of the synthesized compounds was confirmed by NMR spectroscopy:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, Acetone- $d_6$ ) and  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ).  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III spectrometer (600 MHz). The purity of the compounds is confirmed by the results of high pressure chromatography on the Agilent 1100 HPLC device. No admixtures were found.

The combustion enthalpies  $\Delta_c H^\circ$  of crystalline oxime of furfural, furanacrylic acid and their nitrophenyl derivatives (Table II) were determined by combustion bomb calorimetry method using a modified serial calorimeter B-08-MA with an isothermal shell followed by the calculation of their formation enthalpies  $\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})}$  taking into account the work of expansion and Washburne's amendment.

**Thermodynamic properties of investigated compounds**

Compound	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ_{(298,15K)}$ (cr)	$\Delta_{sub} H_{298}$	$\Delta_f H^\circ_{(298,15K)}$ (g)
O	-2587,1±0,8	-95,1±0,8	101,4±2,3	6,3±2,4
OO	-5457,3±4,8	-14,6±4,8	116,3±8,6	101,7±9,9
MO	-5421,8±4,9	-50,1±4,9	114,4±7,6	64,3±9,0
PO	-5413,9±5,3	-58,0±5,3	119,8±7,8	61,8±9,4
A	-3192,5±1,8	-419,6±1,8	106,2±4,6	-315,4±4,9
OA	-5993,3±11,5	-408,6±11,5	216,1±8,7	-192,5±14,4
MA	-5973,8±9,6	-428,1±9,6	201,8±11,7	-226,3±15,3
PA	-5970,6±6,8	-431,3±6,8	203,2±11,7	-228,1±13,4

Investigated compounds are substances with low saturated vapor pressure. Therefore, their sublimation enthalpies were determined using the integral effusion Knudsen method (Table II). The fusion and evaporation enthalpies of compounds were determined on the 1500 D derivatograph of the Paulik-Paulik-Erday system.

The values of changes in the heat capacity  $\Delta C_p$  during phase transitions, necessary for the adjustment of the phase transitions enthalpies from the average temperature of the investigated interval to 298,15 K, were calculated theoretically using two independent methods. The results of the calculations coincided within the accuracy of their determination. The values of the sublimation enthalpies of compounds at 298,15 K, calculated using the mean values of  $\Delta C_p$  and the formation enthalpies of compounds in the gaseous state are presented in Table. II.

An attempt to use additive schemes for calculation of the formation enthalpies in the gas phase using the Benson scheme and the evaporation enthalpy of compounds using the Lebedev – Miroshnichenko scheme was made. These schemes have the largest base of group contributions, and are representatives of the calculation schemes for atoms taking into account their first environment. The differences between experimentally derived and theoretically calculated values of the formation enthalpies in the gaseous state are explained from the point of view of the strains in the molecules formed due to the conjugation and formation of a common  $\pi$ -cloud, as well as the

presence of repulsion forces between the furan cycle and the nitro group in the ortho position around the benzene ring.

An analysis of the thermodynamic properties of disubstituted benzene derivatives was carried out along with a comparison to the theoretically calculated values using Benson's additive scheme. The values of deviations vary greatly depending on the nature of the substituents (from 0 to 24 kJ/mole for the evaporation enthalpy and from 0 to 45 kJ/mole for the formation enthalpy in the gas phase). The average deviations (Table III) can be used only for a very rigorous assessment of the amendments to the mutual position of the substituents around the benzene cycle.

*Table III*

**Values of amendments to the mutual position of the substituents for disubstituted benzene derivatives**

$\Delta_f H_{298}$ , kJ/mole			$\Delta_{vap} H_{298}$ , kJ/mole		
ortho-	meta-	para-	ortho-	meta-	para-
3,00	-5,10	-7,02	-4,79	1,08	0,05

For a more detailed analysis of the influence of the relative position of the substituents around the benzene ring, the values of the enthalpic properties of previously investigated compounds in which the nitro group changes its position relatively to the other substituent in the benzene ring were selected. The graphs of the interdependencies of the enthalpy characteristics of the ortho-meta and ortho-pair isomerization reactions for enthalpies of formation in the gaseous state, as well as for the processes of sublimation and evaporation, have been constructed. The obtained dependences are satisfactorily described by the equations (I-III).

$$\Delta_{sub} H_{298}(o-p) = 6,853 + 0,732 \cdot \Delta_{sub} H_{298}(o-m); \rho = 0,968 \quad (I)$$

$$\Delta_{vap} H_{298}(o-p) = 1,034 + 2,856 \cdot \Delta_{vap} H_{298}(o-m); \rho = 0,979 \quad (II)$$

$$\Delta_{gas} H_{298}(o-p) = -8,443 + 0,774 \cdot \Delta_{gas} H_{298}(o-m); \rho = 0,935 \quad (III)$$

The obtained dependences give an opportunity to estimate the magnitudes of the enthalpic properties of one of the isomers, for which it is impossible to do so experimentally, using the corresponding values for the other two isomers.

In addition, quantum-chemical calculations were performed using the Gaussian-09 software by two methods: DFT: B3LYP/6-311G(++ , 2pd, 3df) and G4. The total enthalpies  $H_{total}$  of the studied substance (furyl-2-oxime), as well as the simple substances involved in the combustion reaction: oxygen (triplet form), carbon dioxide, water and nitrogen, were calculated. Using these quantities, according to the stoichiometry of the reaction, the theoretical values of the combustion enthalpy of the compound was calculated and compared with the experimental ones. The obtained deviations from the experimental data (46 and 200 kJ / mol) do not allow the use of these calculation methods for reliable thermodynamic studies.

Temperature dependences of solubility of compounds in organic solvents were obtained by gravimetric method. Before the start of the studies, the substance was put into a solvent and held there for 48 hours at room temperature. Solvents were purified by fractional distillation followed by their identification by refractive index. The purity of compounds was confirmed by the results of gas-liquid chromatography on the device "LXM-8D" with a thermal conductivity detector.

The stirring time was 45 minutes. The experiments were carried out in both an increase and a decrease in temperature. The absence of a hysteresis loop confirmed the equilibrium establishment. From the temperature dependences of solubility using the linear form of the Schroeder's equation, enthalpies and dissolution entropies were calculated.

Table IV

**Thermodynamic parameters of solvation of the investigated compounds in selected organic solvents**

Solvent	$T_{sob}$ K	$\Delta_{solv}H_{Tsol}$	$\Delta_{solv}S_{Tsol}$	$\Delta_{solv}G_{Tsol}$	$x_2(T_{sol})$
2-furyl oxime					
Hexane	305	-55,9±2,4	-138,0±6,7	-13,7±	0,00637
5-(2-nitrophenyl)-2-furyl oxime					
Propane-2-ol	310	-91,1±7,7	-151±20	-44,4±9,9	0,01675
Acetonitrile	310	-93,3±7,7	-152±20	-46,2±9,9	0,03378
Ethyl acetate	310	-98,8±7,7	-163±20	-48,3±9,9	0,07636
Benzene	310	-74,4±7,7	-113±20	-39,5±9,9	0,00256
5-(3-nitrophenyl)-2-furyl oxime					
Propane-2-ol	313	-75,7±6,7	-103±17	-43,3±8,5	0,0036
Acetonitrile	313	-80,0±6,7	-116±16	-43,6±8,3	0,00398
Ethyl acetate	313	-91,3±6,7	-144±16	-46,2±8,3	0,01096
Benzene	313	-76,8±6,7	-120±16	-39,2±8,3	0,00073
5-(4-nitrophenyl)-2-furyl oxime					
Propane-2-ol	310	-88,4±6,6	-133±16	-47,2±8,3	0,00208
Acetonitrile	310	-96,1±6,6	-148±16	-50,1±8,3	0,00637
Ethyl acetate	310	-103,1±6,6	-166±16	-51,8±8,3	0,01232
Benzene	310	-71,0±6,6	-79±16	-46,4±8,3	0,00151
$\beta$ -(furyl-2)-prop-2-enoic acid					
Propane-2-ol	300	-82,5±4,2	-157±12	-35,3±5,5	0,07175
Acetonitrile	300	-74,8±4,2	-142±12	-32,2±5,5	0,02041
Ethyl acetate	300	-84,8±4,2	-165±12	-35,4±5,5	0,07454
Benzene	300	-64,0±4,2	-112±12	-30,3±5,5	0,00974
Dimethylketone	300	-87,7±4,2	-173±12	-35,8±5,5	0,08737

Table IV prolongation

Розчинник	$T_{sob}$ K	$\Delta_{solv}H_{Tsol}$	$\Delta_{solv}S_{Tsol}$	$\Delta_{solv}G_{Tsol}$	$x_2(T_{sol})$
$\beta$ -(5-(2-nitrophenyl)-furyl-2)-prop-2-enoic acid					
Propane-2-ol	306	-176,6 $\pm$ 6,6	-319 $\pm$ 17	-79,0 $\pm$ 8,4	0,00331
Acetonitrile	306	-191,9 $\pm$ 6,6	-368 $\pm$ 17	-79,3 $\pm$ 8,4	0,00381
Ethyl acetate	306	-198,2 $\pm$ 6,6	-380 $\pm$ 17	-81,9 $\pm$ 8,4	0,01061
Dimethylketone	306	-199,2 $\pm$ 6,6	-376 $\pm$ 17	-84,3 $\pm$ 8,4	0,02731

From the obtained dissolution and sublimation enthalpies and entropies, thermodynamic parameters of the solvation processes of the studied compounds in selected solvents were calculated (Table IV). For nitrophenyl derivatives in a row of solvents: propan-2-ol – acetonitrile – ethyl acetate the acceptor number  $A_N$ , which characterizes the solvent's ability to protonate, that is, to capture the hydrogen, decreases, and the chemical affinity, which is characterized by Gibbs's energy, increases. For oximes and acids, the intermolecular hydrogen bonds  $N:\cdots HO$  and  $O:\cdots HO$ , respectively, are present. The greater the solvent's ability to protonate, the greater the number of these bonds it can destroy. The presence of a compensatory effect (proportional relationship between the values of  $\Delta_{solv}H$  and  $\Delta_{solv}S$ ) for the investigated compounds in selected solvents has been established. The phenomenon of enthalpic-entropic compensation states: the increase of the interaction between molecules results in a decrease of the system's configurational freedom, and hence decreases the entropy.

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

Список публікацій здобувача:

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати 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.
2. А. Маршалек, І. Собечко, Ю. Горак, В. Кочубей, В. Дібрівний, Ю. Раєвський, Термодинамічні властивості розчинів оксиму 5-(2-нітрофеніл)-2-фурфуролу та  $\beta$ -[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-акрилової кислоти в органічних розчинниках // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57. – Ч. 2. – С. 387–394.
3. 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.
4. A. 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.
5. 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.
6. А.С. Маршалек, Р.Т. Прокоп, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак, В.М. Дібрівний Термодинамічні властивості деяких пара-нітро-фенільних дизаміщених похідних фурану. Вопросы химии и химической технологии. Т. 1(111). 2017р. С. 36-41.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Маршалек А.С. "Термодинамічні параметри розчинення 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-оксиму в органічних розчинниках", представлена на VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", 27-29 квітня 2015, Дніпропетровськ, Україна. Форма участі: заочна.
2. "Ентальпії сублімації похідних фурану" представлена на XIV Міжнародній конференції "Львівські хімічні читання", 24-27 травня 2015, Львів, Україна. Форма участі: стендова доповідь.
3. "Sublimation enthalpies of furan derivatives", представлена на XX Міжнародній конференції Хімічної Термодинаміки, 22-26 червня 2015, Нижній Новгород, Росія. Форма участі: заочна.
4. "Термодинамічні параметри розчинення арилфуранових похідних в ацетонітрилі", представлена на VIII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості», 16-21 травня 2016, Львів, Україна. Форма участі: заочна.
5. "Термодинамічні параметри розчинення 5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-оксиму в органічних розчинниках", представлена на II Міжнародній науковій конференції "Actual problems of chemistry and technology of organic substances", 5-7 листопада 2015, Львів, Україна. Форма участі: заочна.
6. "Thermodynamic properties of some heterocyclic biologically active compounds", представлена на 6-ій Міжнародній конференції в Ростокі "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", 17-18 липня 2017, м. Росток, Німеччина. Форма участі: усна доповідь.

## ЗМІСТ

ЗМІСТ.	2
ВСТУП.	5
РОЗДІЛ 1. ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.	11
1.1. Аналіз робіт з визначення термодинамічних властивостей нітрогенвмісних органічних сполук.	14
<i>Дослідження термодинамічних властивостей амінокислот</i>	15
<i>Термодинамічні властивості циклічних нітрогенвмісних сполук</i>	16
<i>Дослідження термодинамічних властивостей амінів</i>	17
<i>Дослідження термодинамічних властивостей похідних сечовини</i>	18
<i>Дослідження термодинамічних властивостей нітросполук</i>	20
<i>Дослідження термодинамічних властивостей оксимів</i>	21
<i>Дослідження термодинамічних властивостей похідних акрилової кислоти</i>	23
1.2. Вибір методик визначення термодинамічних властивостей обраних сполук.	23
1.3. Теоретичні методи визначення термодинамічних властивостей.	25
<i>Напівемпіричні розрахункові схеми для визначення термодинамічних властивостей</i>	25
<i>Квантово-хімічні методи розрахунку термодинамічних властивостей</i>	31
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИКИ ЇХ СИНТЕЗУ, ОЧИСТКИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ.	35
2.1. Характеристика досліджуваних сполук.	35
2.1.1. Синтез досліджуваних сполук.	36
2.1.2. Ідентифікація досліджуваних сполук.	37
2.1.3. Вибір розчинників для досліджень.	39
2.2. Калориметрія спалювання.	41
2.2.1. Опис калориметричної установки.	41
2.2.2. Визначення константи швидкості охолодження калориметра.	44
2.2.3. Підготовка досліджуваних речовин до спалювання в калориметричній	

бомбі.	46
2.2.4. Методика проведення калориметричного досліджу.	46
2.2.5. Розрахунок зростання температури в калориметричному досліді.	48
2.2.6. Визначення кількості речовини, що згоріла в досліді.	49
2.2.7. Методика визначення енергетичного еквіваленту калориметричної ємності.	51
2.3. Ефузійний метод Кнудсена.	53
2.3.1. Теоретичне обґрунтування вибору методу дослідження.	53
2.3.2. Конструктивні особливості інтегрального ефузійного методу Кнудсена.	56
2.3.3. Методика проведення ефузійних досліджень.	57
2.3.4. Калібрування мембран, використаних для досліджень.	58
2.3.5. Визначення ефективного часу ефузії.	59
2.4. Дериватографічні дослідження.	61
2.4.1. Методика проведення дериватографічних досліджень.	62
2.4.2. Калібрування дериватографічної установки.	62
2.4.3. Методика визначення ентальпій випаровування за даними термогравіметричного методу аналізу.	64
2.5. Дослідження розчинності сполук.	65
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАС- ТИВОСТЕЙ ПОХІДНИХ ОКСИМУ ФУРФУРОЛУ, ФУРАНАКРИ- ЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇХ РОЗЧИНІВ.	66
3.1. Результати калориметричного визначення стандартних ентальпій згоряння та утворення досліджених сполук.	66
<i>Результати визначення енергетичних еквівалентів калориметричних систем</i>	66
<i>Результати визначення стандартних енергій, ентальпій згоряння і утворення досліджених сполук</i>	69
3.2. Визначення температурних залежностей тиску насиченої пари досліджуваних речовин методом Кнудсена.	71

<i>Результати калібрування мембран, використаних для досліджень</i>	71
<i>Результати дослідження температурних залежностей тисків насиченої пари сполук</i>	74
3.3 Дериватографічний аналіз сполук.	77
3.4 Результати визначення термодинамічних характеристик розчинності досліджуваних сполук в органічних розчинниках.	78
<i>Статистична обробка експериментальних даних</i>	81
3.5. Перерахунок ентальпій фазових переходів та ентальпій утворення в газовому стані до 298,15К.	81
3.6. Розрахунок термодинамічних властивостей сполук теоретичними методами.	86
3.7. Порівняння експериментально одержаних величин з теоретично розрахованими.	89
3.8. Визначення поправок на взаємне положення замісників у дизаміщених похідних бензену.	92
3.9. Аналіз ентальпій ізомеризації дизаміщених нітропохідних бензену.	96
3.10. Квантово-механічні розрахунки термодинамічних властивостей.	104
3.11. Розрахунок ентальпій сольватації сполук та аналіз впливу природи розчинника на їх величину.	106
ВИСНОВКИ.	111
Список використаних джерел.	113
Додатки.	127

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Термодинамічний аналіз сполук є одним з основних етапів при створенні та оптимізації більшості хімічних технологій та процесів. Тому детальний аналіз термодинамічних характеристик речовин дозволяє моделювати і прогнозувати ефективність умов проведення багатьох хімічних процесів.

До гетероциклічних сполук належать приблизно дві третини усіх відомих органічних сполук. Вони надзвичайно поширені в природі, де відіграють важливу роль у таких процесах життєдіяльності, як передача спадкової інформації, дихання, фотосинтез, робота ферментативного апарату. До цього типу сполук належить багато алкалоїдів, вітамінів, антибіотиків, природних пігментів. Стрімке зростання фармацевтичного виробництва та використання гетероциклічних сполук вимагає постійного розширення їх асортименту. З'являються нові гетероциклічні сполуки з біологічною активністю, проте дослідження їхніх властивостей відбувається набагато повільніше. Тому важливість розробки надійних методів розрахунку термодинамічних характеристик набуває особливого значення.

Оскільки більшість лікарських препаратів та інших біологічно активних речовин є гетероциклічними сполуками, то це спонукає до пошуку ключових структурних елементів – фармакофорів та нових методів синтезу. Важливим, у цьому сенсі, класом сполук є похідні фенілфурану, оскільки такі структурні фрагменти входять до складу багатьох природних і синтетичних біологічно-активних речовин. За останні роки у наукових журналах з медичної хімії опубліковано і запатентовано низку розробок, що стосуються різних видів біологічної активності феніл-фуранових сполук. Серед них оксими та акрилові кислоти феніл-фуранового ряду, які є важливим класом сполук для синтезу біологічно-активних речовин на їх основі. Незважаючи на широке використання оксимів та похідних акрилової кислоти, їхні термодинамічні властивості практично не досліджені, а про поведінку цих сполук в розчинах взагалі немає інформації. В літературних даних згадується лише декілька представників даного

ряду. Тому, необхідність дослідження термодинамічних характеристик досліджуваних сполук не викликає сумнівів.

Порівняння експериментально одержаних термодинамічних властивостей з теоретично розрахованими дозволяє розраховувати додаткові енергетичні характеристики молекули.

Дослідження термодинамічних властивостей даних сполук дозволить пояснити природу хімічних зв'язків та специфіку їх будови, створить можливість для розробки оптимальних технологічних режимів синтезу та очистки досліджуваних сполук.

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.** Метою даної роботи є за допомогою експериментальних та розрахункових методів визначити та проаналізувати основні термодинамічні властивості похідних фурил-2-оксиму та  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти та термодинамічні характеристики поведінки досліджених сполук в розчинах.

Для реалізації цієї мети було заплановано виконати наступні завдання:

- методом бомбової калориметрії спалювання дослідити ентальпії спалювання сполук;
- інтегральним ефузійним методом Кнудсена дослідити температурні залежності тисків насиченої пари для обраних речовин;
- за допомогою дериватографічного методу аналізу визначити ентальпії фазових переходів;
- гравіметричним методом дослідити параметри розчинності обраних сполук в органічних розчинниках;
- теоретично розрахувати термодинамічні властивості сполук за допомогою адитивних схем та квантово-хімічних методів.

Об'єкт дослідження – фурил-2-оксим,  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енова кислота, їх нітрофенільні похідні та їх розчини.

Предмет дослідження – ентальпії утворення та фазових переходів фурил-2-оксиму, 3-(фурил-2)-проп-2-енової кислоти, їх нітрофенільних похідних, зміни ентальпії, ентропії та енергії Гіббса під час процесів розчинення та сольватації сполук в органічних розчинниках.

**Методи дослідження** – бомбова калориметрія спалювання для визначення стандартних ентальпій спалювання та утворення, ефузійний метод Кнудсена для дослідження температурних залежностей тисків насиченої пари та розрахунку ентальпій сублімації, дериватографічний метод для визначення ентальпій плавлення та пароутворення, гравіметричний метод дослідження температурних залежностей розчинності в органічних розчинниках для розрахунку змін ентальпій, ентропій та енергій Гіббса під час процесів розчинення та сольватації, теоретичні методи для розрахунку термодинамічних властивостей індивідуальних сполук (адитивні схеми, квантово-хімічні методи).

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

Вперше:

- методом бомбової калориметрії визначені ентальпії утворення в конденсованому стані досліджених сполук;
- досліджені температурні залежності тиску насиченої пари над поверхнею речовин в твердому стані інтегральним ефузійним методом Кнудсена, обчислені ентальпії сублімації, розраховані ентальпії утворення сполук в газовій фазі;
- визначені ентальпії плавлення та випаровування досліджених сполук дериватографічним методом аналізу;
- досліджені термодинамічні параметри розчинення речовин в обраних органічних розчинниках;
- розраховані термодинамічні властивості сполук за напівемпіричними розрахунковими схемами, і проведене їх порівняння з експериментальними значеннями та аналіз одержаних розбіжностей;

- квантово-хімічними методами розрахунку обчислені термодинамічні властивості початкових сполук, та проведене порівняння з експериментально отриманими величинами;
- розраховані зміни ентальпій, ентропій та енергій Гіббса сольватації сполук в органічних розчинниках, та зроблені висновки про вплив природи розчинника на дані величини.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані термодинамічні характеристики індивідуальних сполук поповнять базу даних термодинамічних властивостей феніл-фуранових сполук. Результати експериментальних досліджень будуть сприяти оптимізації хімічних та технологічних процесів за участю досліджених сполук та прогнозуванню при синтезі їх похідних із заданими властивостями.

**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, розрахунок та аналіз результатів здійснений разом з завідувачем лабораторій кафедри фізичної та колоїдної хімії Собечко І.Б. Синтез, очистка та ідентифікація речовин здійснені с.н.с. кафедри органічної хімії Гораком Ю.І. та завідувачем кафедри органічної хімії Обушаком М.Д. у Львівському національному університеті імені Івана Франка. Особистий внесок здобувача у спільні наукові праці:

- 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.– *проведення ефузійних та калориметричних досліджень та аналіз отриманих результатів;*
- А. Маршалек, І. Собечко, Ю. Горака, 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.– *проведення досліджень розчинності та аналіз отриманих результатів*;
- 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. – *проведення досліджень розчинності та аналіз отриманих результатів*;
- 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. – *калібрування калориметричної та ефузійної установок*;
- 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. – *проведення ефузійних та калориметричних досліджень та аналіз отриманих результатів*;
- A. 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. – *проведення досліджень розчинності та аналіз отриманих результатів*.

За результатами спільних робіт співавтори дисертацій не захищали.

**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 Ростокі “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, чотирьох основних розділів, висновків, списку використаних джерел (154) та 5 додатків. Обсяг дисертації – 126 сторінок (38 таблиць та 22 рисунки). Обсяг додатків – 32 сторінки (7 таблиць).

## РОЗДІЛ 1. ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.

Нітрогенвмісні сполуки знайшли широке практичне застосування у виробництві медичних препаратів, біологічно-активних, вибухових речовин, в гумовій промисловості (вулканізатори), при виготовленні пластмас, синтетичних волокон, барвників, пестицидів. Завдяки широкому практичному застосуванню нітрогенвмісних сполук дослідженню їх термодинамічних властивостей присвячена велика кількість робіт і навіть монографій [1, 2]. Сполуки з нітрофенільним фрагментом також знайшли широке практичне застосування, але їх термодинамічні характеристики почали досліджувати відносно недавно.

Оксими – це клас сполук, які почали вивчати зовсім недавно, на даний момент визначені термодинамічні характеристики лише декількох речовин з оксимним фрагментом. Оксими фурфуролу застосовуються в якості інгібіторів нітрифікації ґрунтів [3], в якості проміжних сполук в синтезі медичних препаратів з антитуберкульозною [4], протигрибковою [5] дією, а також для багатьох синтезів дизаміщених похідних фурану [6]. Фенільні похідні оксиму фурфуролу проявляють спазмолітичні [7], судинорозширювальні [8], кардіотропні [9] та антивірусні [10] властивості (рис. 1.1).

Похідні акрилової кислоти також знайшли широке застосування в синтезі полімерних матеріалів для виробництва полімерного скла, світлостабілізаторів та люмінофорів [11]. Вони застосовуються для синтезу сполук з антимікробними властивостями [12] (рис. 1.2).

Аналіз властивостей сполук показує, що зміна положення нітрогрупи в ароматичному кільці часто суттєво змінює прикладні властивості речовин. В той же час зміна ентальпійних властивостей сполук при зміні положення нітрогрупи часто менша точності визначення самих властивостей. Тим не менше, ми вирішили спробувати дослідити термодинамічні властивості позиційних ізомерів нітрофенільних похідних оксиму фурфуролу та фуранакрилової кислоти (6 з 8 обраних сполук).

Результати попереднього аналізу показали актуальність проведення термодинамічних досліджень оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти та їх нітрофенільних похідних.

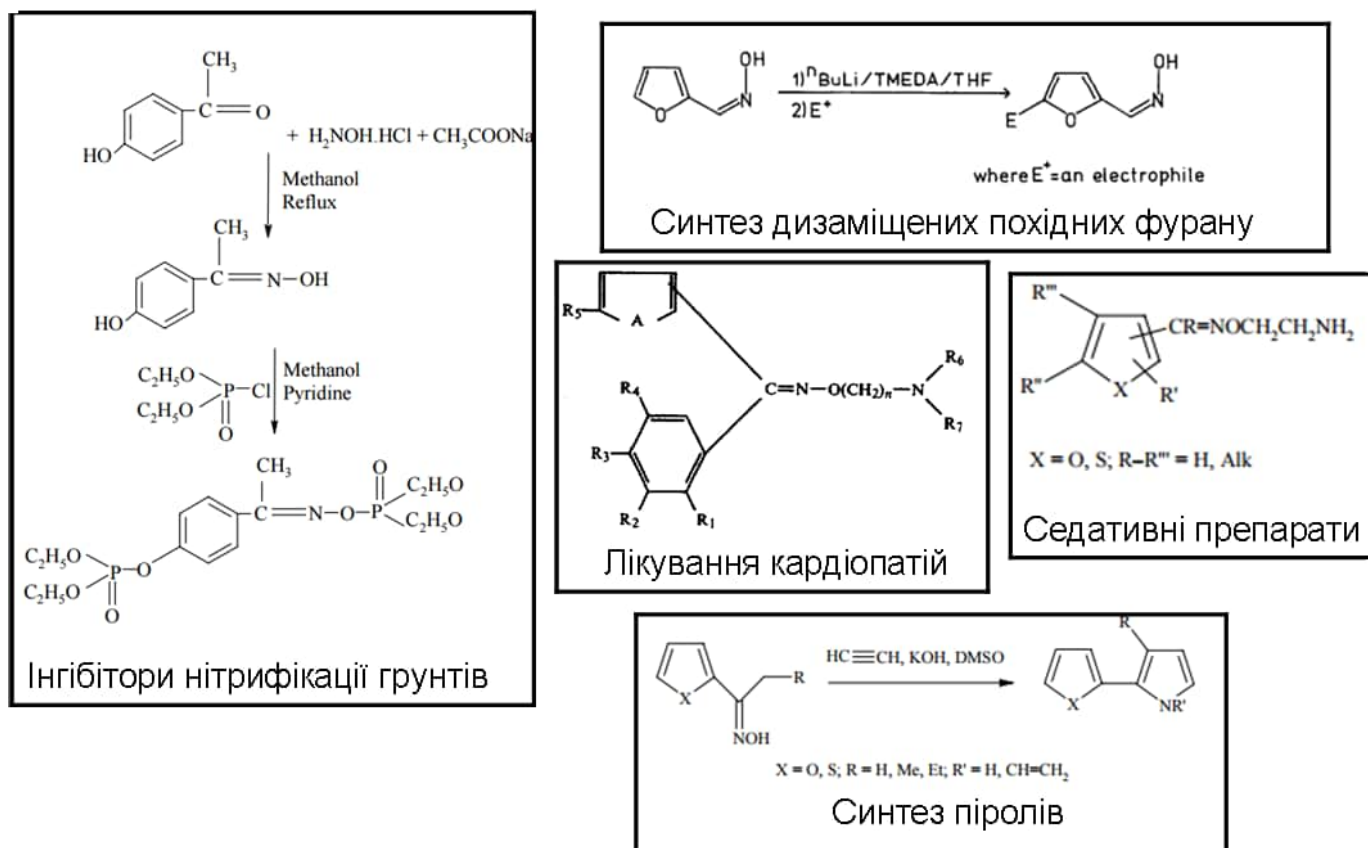


Рис. 1.1. Застосування похідних оксиму фурфуролу

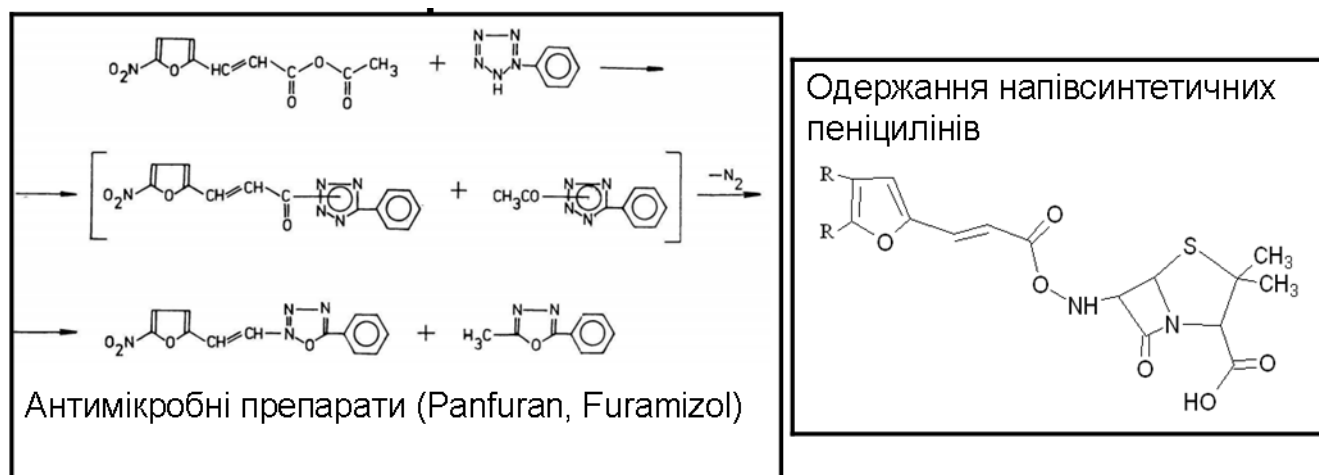


Рис. 1.2. Застосування похідних фуранакрилової кислоти

Стандартна ентальпія утворення є основою більшості термодинамічних розрахунків та найважливішою енергетичною властивістю сполуки, бо містить інформацію про енергію зв'язків всередині молекули. Знання ентальпій випаровування або сублімації дозволяють розрахувати ентальпії утворення

сполук в газовій фазі. В газовій фазі максимально ослаблені міжмолекулярні взаємодії і це дає змогу вивчати енергії зв'язків та інші тонкі внутрішньомолекулярні взаємодії. Ентальпії пароутворення мають і самостійне значення, так як дають можливість оцінювати енергії міжмолекулярних водневих зв'язків, енергії кристалічних ґраток та інші властивості.

Оскільки в більшості випадків нітрогенвмісні органічні сполуки використовуються як реагенти в процесах синтезу, а більшість цих реакцій відбувається в розчинах, то доцільним є дослідити і властивості їх розчинів. Під час розчинення між компонентами відбуваються взаємодії, знання природи і енергій яких дозволить оптимізувати процеси синтезу, очистки та застосування сполук.

Важливо звернути увагу на особливості дослідження таких речовин. За твердженням авторів [13] “Наявність в органічній речовині азоту зазвичай не вносить ні хімічних, ні калориметричних труднощів при визначенні ентальпій згоряння”. Інші автори [14], аналізуючи дані ентальпій згоряння, одержані в провідних термохімічних лабораторіях, констатують нижчу відтворюваність результатів (0,08-0,09%). Додатковим джерелом похибки вони вважають складність очистки, меншу хімічну та термічну стійкість нітрогенвмісних сполук. Деякі з даних сполук гігроскопічні або дуже леткі, горіння багатьох з них супроводжується вибухом, в той час як інші погано згоряють. Ця особливість вимагає ретельного підбору умов їх досліджень. Проте при надійному забезпеченні вихідного стану сполук можна одержати достовірні величини їх термодинамічних властивостей.

Ще в 70-их роках минулого століття були описані надійні методики спалювання та випаровування нітрогенвмісних сполук [13, 15]. Тоді ж була видана монографія [14], в якій наведені особливості методів дослідження термодинамічних властивостей нітросполук, вказуються їх числові значення, описуються адитивні методи розрахунку їх властивостей, енергій зв'язків та їх вплив на інші фізико-хімічні параметри. Про те, що інтерес до таких досліджень не зменшується, свідчать доповіді термохіміків на останніх міжнародних

конференціях з термодинаміки [16, 17], а також поповнення термодинамічних властивостей нітрогенвмісних сполук в монографії [1] новими експериментальними даними.

Поряд з експериментальними методами все більшого поширення набирають теоретичні методи визначення термодинамічних властивостей індивідуальних речовин. Прагнення замінити експериментальне вивчення властивостей хімічних сполук розрахунком пояснюється двома причинами. По-перше, розрахунок дозволяє оминати технічні труднощі, які обов'язково виникають при експериментальному вивченні, такі як синтез і очистка речовини, вимірювання відповідних властивостей. По-друге, наявність надійних розрахункових методів відкриває можливість вирішити одну з головних задач хімії – отримання речовин з заданим набором фізико-хімічних характеристик, так як розрахунковим шляхом можна із сотень і тисяч ще не вивчених і навіть не синтезованих сполук вибрати ті, які мають необхідні властивості.

Впринципі, будь-яку фізико-хімічну властивість хімічних сполук можна розрахувати квантовомеханічним шляхом, але практично на даний час вдалось вирішити відповідні рівняння Шредінгера і розрахувати властивості тільки двох сполук: атому водню  $H$  і молекулярного йону водню  $H_2^+$ . Для складніших об'єктів, які і представляють інтерес хімії, не вдалось поки що вирішити рівняння Шредінгера. Проте існує багато методів розрахунку, які використовують ті чи інші спрощення для рівняння Шредінгера.

В представленому розділі ми спробуємо проаналізувати придатність як напівемпіричних, так і квантово-механічних методів розрахунку термодинамічних властивостей обраних сполук.

### **1.1. Аналіз робіт з визначення термодинамічних властивостей нітрогенвмісних органічних сполук**

Аналіз робіт проводили згідно рекомендацій [18] щодо форми представлення термодинамічних даних. Особливу увагу при цьому звертали на методіку проведення дослідів, як основу для отримання надійних результатів. Всі

термодинамічні властивості нітрогенвмісних сполук для зручності аналізу переведені в одиниці СІ (1 калорія = 4,184 Дж).

### *Дослідження термодинамічних властивостей амінокислот*

В роботі [19] визначали ентальпії згоряння і утворення деяких амінокислот: гліцину, DL-серину, DL-валіну, L-гістидину, проліну, іміно-диоцтової, β-оксиетиламіно-диоцтової, нітрил-оцтової, етилендіамін-диоцтової, етилендіамін-тетраоцтової, імінодиянтарної, етилендіаміндиянтарної та диетилентриамін-пентаоцтової кислот. Дослідження проводили на водяному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою. Аналіз продуктів згоряння на вміст CO<sub>2</sub> проводили за методикою, розробленою Россіні. Калориметр тестували з використанням етилендіамін-тетраоцтової кислоти ( $\Delta_c H^\circ = -4458,1 \pm 3,6$  кДж/моль) в якості еталонної речовини. Значення ентальпій згоряння сполук відносили до реакції:  $C_a H_b N_c O_d (тв) + (a+b/4-d/2)O_2 (г) \rightarrow aCO_2 (г) + b/2 H_2O(р) + c/2 N_2 (г)$ . Досліджувані речовини висушували при 393 К, пресували у вигляді таблеток і знову висушували при 393 К. Ентальпії утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15 К)}$  досліджуваних сполук, розраховані з експериментальних даних (кДж/моль): -527,5±0,3 (гліцин); -739,0±0,9 (DL-серин); -628,9±1,9 (DL-валін); -441,8±2,6 (L-гістидин); -507,6±2,6 (пролін); -932,6±1,3 (іміно-диоцтова кислота); -1134,0±2,3 (β-оксиетиламіно-диоцтова кислота); -1311,9±1,1 (нітрил-оцтова кислота); -980,2±1,9 (етилендіамін-диоцтова кислота); -1894,0±0,9 (етилендіамін-тетраоцтова кислота); -2236,0±3,9 (імінодиянтарна кислота); -2279,5±5,3 (диетилентриамін-пентаоцтова кислота). Повнота згоряння за вуглекислим газом – не менша 99,96 % від теоретичного дозволяє зробити висновок про надійність одержаних величин. Наявні в літературі дані по теплоті згоряння L-гістидину [20] ( $\Delta_c H^\circ = -3180,6 \pm 2,3$  кДж/моль) відрізняються від результатів, одержаних в роботі [19] ( $\Delta_c H^\circ = -3205,5 \pm 2,5$  кДж/моль) на 0,78%. Проте, дані роботи [20] визначені авторами без контролю чистоти речовини та повноти згоряння.

В роботі [21] визначали стандартні ентальпії згоряння та утворення: гексаметилендіамінтетраоцтової, етилендіаміндіоксипропіонової та гліцил-γ-аміномасяної кислот, гліцил-L-аспарагіну, дигідрозиду адипінової кислоти.

Експерименти проводили на водяному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою та стаціонарною бомбою. Всі речовини перед спалюванням пресували в таблетки. Ентальпії утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ К})}$  досліджуваних сполук, розраховані з експериментальних даних (кДж/моль) становили:  $-1943,0 \pm 2,5$  (гексаметилендіамінтетраоцтова кислота),  $-1387,8 \pm 0,9$  (етилендіаміндіоксипропіонова кислота),  $-753,7 \pm 2,2$  (гліцил- $\gamma$ -аміномасляна кислота),  $-926,4 \pm 3,4$  (гліцил-L-аспарагін),  $-493,1 \pm 8,5$  (дигідрозид адипінової кислоти). Достовірність одержаних величин підтверджена повнотою згоряння досліджених сполук не меншою 99,93%. Ентальпія пароутворення досліджуваних сполук в роботі не визначалася.

#### *Термодинамічні властивості циклічних нітрогенвмісних сполук*

Визначенню ентальпій згоряння дев'яти нітрогенвмісних сполук: 4-метилпіперидину<sub>(р)</sub>, піперидину<sub>(р)</sub>, 2-метилпіперидину<sub>(р)</sub>, 1-метилпіролу<sub>(р)</sub>, 2,5-диметилпіролу<sub>(р)</sub>, індолу<sub>(тв)</sub>, 2,3-диметиліндолу<sub>(тв)</sub>, 9-метилкарбазолу<sub>(тв)</sub>, ізохіноліну<sub>(р)</sub> методом прецизійної бомбової калориметрії спалювання присвячена робота [22]. Дослідження проводили на калориметрах марки BMR (I–III) з обертовою бомбою. Як зазначають автори цієї роботи, обертання бомби – не обов'язкова умова спалювання нітрогенвмісних сполук, оскільки результати, одержані на калориметрах зі стаціонарною і обертовою бомбами абсолютно співставні між собою. Для досліджень використовували бомби, внутрішня поверхня яких була вкрита шаром платини або танталу. Рідкі зразки спалювали в скляних ампулах, а кристалічні – в контейнерах, виготовлених з плівки поліестеру (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>). Метилкарбазол<sub>(тв)</sub> виявився негігроскопічним, тому його спалювали не герметизуючи, у вигляді таблетки. Ентальпії утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ К})}$  сполук, розраховані з експериментальних даних, становлять:  $52,20 \pm 0,88$ ,  $-86,44 \pm 0,59$ ,  $-124,93 \pm 1,09$ ,  $62,38 \pm 0,50$ ,  $-16,78 \pm 0,84$ ,  $86,65 \pm 0,75$ ,  $4,23 \pm 0,96$ ,  $105,52 \pm 1,05$  та  $145,10 \pm 0,88$  кДж/моль, відповідно. В роботі також наведені ентальпії утворення 4-метилпіперидину, піперидину, 2-метилпіперидину, 1-метилпіролу та 2,5-диметилпіролу в газоподібному стані (кДж/моль):  $103,76 \pm 0,92$ ,  $-47,15 \pm 0,63$ ,  $-84,47 \pm 1,13$ ,  $103,14 \pm 0,54$  та  $39,75 \pm 0,88$ , відповідно, однак, методика визначення  $\Delta_{vap} H$

не вказана. Чистота всіх досліджених зразків (99,870–99,998%) і ретельність проведення дослідів переконує в надійності одержаних величин.

### *Дослідження термодинамічних властивостей амінів*

Автори роботи [23] методом бомбової калориметрії визначали ентальпію згоряння наступних рідких амінів: аміноциклогексану, N,N-диметиламіноциклогексану, амінодициклогексану, морфоліну, і монооксиетилпіперазину. Спалювання проводили на калориметрі В-08-М. Зразки перед спалюванням герметизували в ампули з териленової плівки. Ентальпії утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15 \text{ К})}$  досліджених сполук, розраховані з експериментальних даних, становлять  $-141,5 \pm 1,6$ ;  $-134,8 \pm 2,0$ ;  $-226,8 \pm 2,7$ ;  $-186,7 \pm 0,6$  та  $-227,6 \pm 1,1$  кДж/моль, відповідно. Повнота згоряння сполук складала 99,90% і є прийнятною для такого класу сполук.

В роботі [24] досліджували температурні залежності тиску насиченої пари наступних амінів: пропіламіну, бутиламіну, ізопропіламіну, втор-бутиламіну, ізобутиламіну, диетиламіну, триетиламіну та циклогексиламіну. Теплоти випаровування визначали на адіабатичному калориметрі. Методика проведення дослідів виключала можливість зволоження амінів. Внутрішні поверхні калориметра, що контактували зі сполуками, були вкриті шаром золота. Похибка вимірювань нижче нормальної температури кипіння (НТК) складала 0,15 %, а вище – 0,25 %. Для визначення тиску насиченої пари використовували ебуліометр. Дані тисків насиченої пари апроксимували рівнянням:  $\lg P$  (кПа) =  $A - B/(t+C)$ . Теплоти випаровування визначали з інтервалом 15 °С, починаючи від 25 °С (для циклогексиламіну – від 40 °С) і до температури, яка незначно перевищує НТК. Результати вимірювань апроксимували рівнянням:  $\Delta_{\text{vap}}H = K(1-T/T_{\text{кр}})^\alpha$ , де  $K$  і  $\alpha$  – кореляційні сталі,  $T_{\text{кр}}$ -критична температура.  $\Delta_{\text{vap}}H$  досліджених сполук при 25 °С складала 31,26; 35,74; 28,36; 32,70; 33,85; 31,32; 34,81 кДж/моль та 42,67 кДж/моль для циклогексиламіну при 40 °С. Вміст домішок в досліджуваних зразках не перевищував 0,05%, що поряд із використанням калориметричного методу та відпрацьованою методикою вимірювання ентальпій випаровування досліджених амінів доводить надійність визначених термодинамічних величин.

В роботі [25] в ізогіперболічному калориметрі з обертовою бомбою визначали ентальпії згоряння твердих ди- та триетаноаміну. Ентальпії сублімації цих сполук визначали на мікрокалориметрі Тіана-Кальве при 298,15 К. З одержаних даних розраховували стандартні ентальпії утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15 \text{ К})}$  в твердому та газо-подібному станах, відповідно (кДж/моль):  $-493,8 \pm 1,6$  і  $-397,1 \pm 1,6$  для диетаноаміну;  $-664,2 \pm 1,5$  і  $-558,3 \pm 1,5$  для триетаноаміну. Чистота зразків складала 99,93% і була достатньою для термохімічних досліджень. Слід зазначити, що досліджені речовини є полярними біфункційними сполуками. В структуру їх молекул входять групи, які можуть формувати сильні водневі зв'язки (-ОН, -NH-), тому не виключена можливість асоціації в газовій фазі. Однак, автори роботи не вказують чи мала асоціація місце.

Робота [26] присвячена визначенню ентальпій згоряння та утворення п'яти рідких просторово-заміщених амінів: метил-*трет*-бутиламіну, ізопропіл-*трет*-бутиламіну, ди-*трет*-бутиламіну, 2,2,6,6-тетраметилпіперидину та 2-метил-6-*трет*-бутиланіліну. Дослідження проводили на ізотермічному калориметрі зі стаціонарною бомбою. Перед спалюванням зразки герметизували в поліестерних ампулах. Ентальпії утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15 \text{ К})}$  амінів, розраховані з експериментальних даних, становлять:  $-141,2 \pm 3,8$ ;  $-203,2 \pm 3,1$ ;  $-212,3 \pm 2,5$ ;  $-206,9 \pm 2,0$  та  $-108,6 \pm 2,5$  кДж/моль, відповідно. Про достовірність одержаних величин свідчить те, що повнота згоряння досліджуваних сполук складала 99,88 %. За рівнянням Вадсо автори оцінили ентальпії випаровування досліджуваних сполук і розраховували ентальпії їх утворення в газовій фазі.

#### *Дослідження термодинамічних властивостей похідних сечовини*

Дані, що заслуговують на довіру, представлені у роботі [27], яка присвячена визначенню ентальпій фазових переходів сечовини та її похідних: сечовини (I), метилсечовини (II), етилсечовини (III), ізопропілсечовини (IV), н-бутилсечовини (V), N,N'-диметилсечовини (VI), N,N'-диетилсечовини (VII), фенілсечовини (VIII), тетра-метилсечовини (IX) (табл. 1.1). Ентальпії сублімації  $\Delta_{sub}H$  і випаровування  $\Delta_{vap}H$  визначали на мікрокалориметрі Кальве, а ентальпії плавлення  $\Delta_{fus}H$  – на диференційно-скануючому калориметрі DSC-111. Гранична похибка

калібрувальних вимірювань на калориметрі Кальве становила 1 %, а на DSC-111 при калібровці стандартним зразком ( $\alpha$ -корундом) – 2,7 %.

Таблиця 1.1

**Ентальпії фазових переходів похідних сечовини**

Сполука	$\Delta_{sub}H$	$\Delta_{fus}H$	$\Delta_{vap}H$
	кДж/моль		
I	94,52±0,5	12,93±0,38	81,59±0,63
II	94,93±0,42	14,06±0,06	80,87±0,42
III	96,94±1,09	14,39±0,17	82,55±1,10
IV	97,11±0,59	17,91±0,50	79,20±0,77
V	100,25±0,42	12,51±0,38	81,03±0,57
VI	86,34±0,54	12,76±0,25	73,58±0,54
VII	95,48±0,17	17,07±0,25	78,41±0,30
VIII	115,44±0,63	21,50±0,8	93,93±0,64
IX	–	рідина	57,06±0,75

У роботі [28] визначали ентальпії згоряння деяких, згаданих в попередній роботі, речовин (II, III, IV) і *трет*-бутилсечовини. Для визначення ентальпій згоряння цих сполук використовували вдосконалений водяний калориметр В-08-М з ізотермічною оболонкою. Враховуючи високу гігроскопічність метил- та етилсечовини, всі операції при підготовці їх до спалювання проводили в боксі із “сухою” атмосферою. Зразки інших похідних готували на повітрі. Спалювання речовин проводили в териленових ампулах. Початковий тиск кисню в бомбі складав 3,5 МПа. Надійність роботи калориметра контролювали визначенням величини стандартної ентальпії згоряння  $\Delta_c H^\circ$  сечовини, одержаної сублімуванням препарату марки ОП-3 ОСЧ-33 ТУ 6-09-2117-77 у вакуумі. Знайдена для сечовини величина  $\Delta_c H^\circ = -633,04 \pm 0,67$  кДж/моль (в роботі [29] наводиться величина  $\Delta_c H^\circ = -645,04 \pm 2$  кДж/моль). При проведенні аналізу на вміст  $CO_2$ , в поглинальну систему була додана трубка з  $MnO_2$  для поглинання оксидів нітрогену, після чого кількість  $CO_2$  складала в середньому 99,95 % від теоретичного. З метою зниження впливу оксидів нітрогену, гравіметричний аналіз проводили після

витримки вмісту бомби протягом доби. Поправку на утворення нітратної кислоти  $\text{HNO}_3$  розраховували в кінці головного періоду. Ентальпії утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})}$  моноалкіл-похідних сечовини, розраховані з експериментальних даних, становлять:  $-332,78 \pm 0,75$ ;  $-357,76 \pm 0,74$ ;  $-389,49 \pm 1,27$  та  $-414,73 \pm 0,87$  кДж/моль, відповідно. Вдосконалена методика проведення калориметричного досліду дозволяє припустити вищу достовірність одержаних величин, порівняно з відповідними, визначеними у роботі [27].

#### *Дослідження термодинамічних властивостей нітросполук*

Автори роботи [30] визначали ентальпії випаровування та сублімації на мікрокалориметрі Кальве для ряду рідких нітроалканів: нітроетану, 1,1-динітроетану, 1-нітропропану, 2-нітропропану, 1,3-динітропропану, 2,2-динітропропану, 1,1,1-тринітропропану, 1,1-динітробутану та 1,3,3-тринітробутану. Визначені ентальпії пароутворення становили:  $41,56 \pm 0,42$ ;  $60,99 \pm 0,85$ ;  $42,17 \pm 2,25$ ;  $40,91 \pm 1,22$ ;  $71,85 \pm 1,5$ ;  $69,83 \pm 1,1$ ;  $61,74 \pm 1,01$ ;  $62,39 \pm 0,94$  та  $75,69 \pm 1,31$  кДж/моль, відповідно. Про надійність одержаних величин свідчить достатня чистота досліджених сполук (99,8 %), визначена методом газо-рідинної хроматографії.

В роботі [31] досліджували тиски насиченої пари деяких нітрогенокисильних та імінокисильних радикалів і їх гідридів: 4,4-диметоксидифеніл-нітрогеноксиду, 2,2,4,4'-тетраметоксидифенілнітрогеноксиду, 2,2,6,6-тетраметил-1,4-диоксипіперидин-у, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипіперидин-1-оксилу, 2,2,6,6-тетраметил-1-окси-4-оксо-піперидину, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопіперидин-1-оксилу. Тиски насиченої пари всіх сполук визначали інтегральним ефузійним методом Кнудсена з врахуванням поправки Клаузінга на параметри отвору в мембрані. Дослідження проводили на установці, яка складалась з форвакуумного та дифузійного насосів, пасток з рідким нітрогеном, буферної ємності, ефузійної камери, термостату та ємності Д'юара. В ефузійній комірці під час досліду підтримувався вакуум  $6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$  мм.рт.ст. Інтервал зміни температури складав 275 – 360 К. В якості мембран використовували латунні пластини товщиною 0,05 мм з отворами діаметром 2 і 1 мм. Речовину, що сконденсувалася в ємності Д'юара, розчиняли у воді, гептані або бензолі і визначали її концентрацію в розчині

спектрофотометричним чи полярографічним методами. На основі одержаних даних розраховали значення ентальпій сублімації  $\Delta_{sub}H$  (кДж/моль):  $100,7 \pm 2,6$ ;  $144,2 \pm 11,4$ ;  $100,4 \pm 0,5$ ;  $101,5 \pm 1,6$ ;  $80,1 \pm 4,3$ ;  $83,3 \pm 1,6$ . Слід зазначити, що в роботі не вказані методики синтезу, очистки, ідентифікації та визначення чистоти досліджуваних сполук. Крім того, методи визначення кількості речовини, що ефундувала через отвір у мембрані, які використовували автори, вносять більшу похибку в результат, ніж метод, в якому зважується сама ефузійна камера через певний проміжок часу. Це пов'язано з тим, що ці методи базуються на визначенні концентрації речовини в розчині, але при приготуванні розчинів можливі втрати внаслідок неповного розчинення досліджуваної сполуки. Тому варто з обачністю використовувати дані термодинамічні величини.

В роботі [32], в свою чергу, досліджували теплоти згоряння сполук зазначених в роботі [31] (2,2,6,6-тетраметил-1,4-диоксипіперидину, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипіперидин-1-оксилу, 2,2,6,6-тетраметил-1-окси-4-оксопіперидину, 2,2,6,6-тетра-метил-4-оксопіперидин-1-оксилу) та 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопіперидину. Теплоти згоряння сполук визначали на напівмікрокалориметрі з ізотермічною оболонкою. На основі одержаних даних розраховані ентальпії утворення досліджуваних сполук (кДж/моль):  $-445,7 \pm 1,4$ ;  $-392,8 \pm 7,6$ ;  $-378,2 \pm 0,4$ ;  $-298,6 \pm 6,5$ ;  $-334,3 \pm 3,4$ . Ентальпію сублімації 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопіперидину визначали ефузійним методом, як і в роботі [31]. Результатом опрацювання експериментальних даних за методом найменших квадратів стало рівняння  $\lg P = 9,567 - 3,175 \cdot 10^3/T$ , з якого розраховали значення ентальпії сублімації  $\Delta_{sub}H$  для 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопіперидину ( $60,8 \pm 2,7$  кДж/моль).

#### *Дослідження термодинамічних властивостей оксимів*

Про термодинамічні властивості оксимів інформація в літературі майже відсутня, наявні дані лише для оксиму 2-гідрокси бензальдегіду, оксиму циклогексанону, оксиму 2-бутанону, оксиму 2-пропанону, оксиму 1-феніл-етанону, оксиму бензальдегіду.

У роботі [33] спалювали оксим 2-гідроксибензальдегіду в такій кількості, щоб кількість виділеного тепла була співмірною з тою, яка виділялась при

калібруванні апарату (досліди зі спалювання 0.39 г бензойної кислоти). Автори використовували бомбу об'ємом 0.358 л та заповнювали її 30 МПа кисню. В бомбу завжди додавали воду.

У роботі [34] комерційний циклогексанон доочищали подвійною сублимацією в вакуумі. Температурну залежність тиску насиченої пари досліджували ефузійним методом Кнудсена з використанням мембрани діаметром 0.258 мм з нержавіючої сталі. Мас-спектроскопією пару перевіряли на наявність асоціатів. Речовину спалювали на калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою, температуру реєстрували платиновим термометром опору, підключеним до вольтметра.

Дослідження оксиму 2-бутанону, оксиму 2-пропанону, оксиму 1-феніл-етанону, оксиму бензальдегіду були проведені у роботі [35] ще у 1905 році, і, нажаль, наразі немає можливості ознайомитись з методиками проведення цих досліджень. Експериментально одержані ентальпійні властивості оксимів наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

### Термодинамічні властивості досліджених раніше оксимів

Речовина	Термодинамічні властивості, кДж/моль
оксим 2-гідрокси бензальдегіду	$\Delta_c H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -3571,3 \pm 0,67$ $\Delta_{sub} H = 105 \pm 10$
оксим циклогексанону	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -153,2 \pm 2,5$ $\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} (\text{g}) = -74,88$ $\Delta_{vap} H = 63,1 \pm 1,0; \Delta_{sub} H^\circ = 79,0 \pm 2,0$
оксим 2-бутанону	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -151,0$ $\Delta_{vap} H = 59,1 \pm 0,2$
оксим 2-пропанону	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -140,0$ $\Delta_{vap} H = 51,4; \Delta_{sub} H = 59,6$
оксим 1-феніл-етанону	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -41$
оксим бензальдегіду	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} = 25$

### Дослідження термодинамічних властивостей похідних акрилової кислоти

Термодинамічні властивості 2-метил проп-2-енової кислоти були досліджені у роботі [36]. Ентальпії сублімації визначали інтегральним ефузійним методом Кнудсена, використовуючи різні за діаметром отвору мембрани. Ентальпії згоряння та утворення в конденсованому стані визначали з дослідів спалювання речовин на калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою. Ентальпії утворення в конденсованому стані 3-(4-метоксифеніл)-проп-2-енової кислоти визначали у роботі [37], ентальпію плавлення визначали у роботі [38]. Ентальпія згоряння 3-феніл-проп-2-енової кислоти була визначена у роботі [39]. 3-(2-фурил)-проп-2-ену кислоту досліджували у роботі [40]. Термодинамічні властивості досліджених раніше похідних акрилової кислоти наведені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

#### Термодинамічні властивості досліджених похідних акрилової кислоти

Речовина	Термодинамічні властивості, кДж/моль
2-метил-проп-2-енова кислота	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -414,8 \pm 2,3$ $\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} (\text{g}) = -367,3 \pm 2,4$ $\Delta_{\text{vap}} H = 47,5 \pm 0,4$
3-(4-метоксифеніл)-проп-2-енова кислота	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -485,8$ $\Delta_{\text{fus}} H = 2,49$
3-феніл-проп-2-енова кислота	$\Delta_c H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -4357,2$
3-(2-фурил)-проп-2-енова кислота	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{ K})} = -459,0$ $\Delta_{\text{sub}} H = 103,0 \pm 0,7$

#### 1.2. Вибір методик визначення термодинамічних властивостей обраних сполук

Для одержання ентальпій утворення органічних сполук найчастіше використовують метод спалювання в калориметричній бомбі. Точність визначення теплового ефекту при спалюванні в бомбі залежить від цілого ряду

обставин. Найважливіші з них – це ступінь чистоти та природа домішок в досліджуваній сполуці; ретельність виконання калориметричного досліду і врахування термохімічних та теплових поправок для перерахунку результатів дослідів до стандартних умов; надійний аналіз продуктів згоряння для встановлення стехіометрії процесу горіння. Також необхідно підбирати форму, розмір та матеріал ампул, кількість допоміжних речовин, тиск кисню в бомбі та інші параметри досліду. Тільки ретельний аналіз властивостей сполуки і підбір методики спалювання може забезпечити прийнятні результати визначення ентальпій згоряння.

Для визначення теплот пароутворення найчастіше використовуються такі методи: пряме калориметричне визначення теплот випаровування/сублімації; розрахунок теплоти пароутворення з температурної залежності тиску насиченої пари сполуки; оцінка теплот пароутворення на основі емпіричних рівнянь. Пряме калориметричне визначення теплот пароутворення застосовується тільки для легколетких рідин і використовується рідко через високу тривалість та складність проведення дослідів. Найчастіше для визначення теплоти пароутворення використовується залежність тиску насиченої пари від температури. Процес переходу речовини з однієї фази в іншу підпорядковується рівнянню Клаузіуса-Клапейрона. Це рівняння важко застосувати для визначення теплоти пароутворення, бо необхідно знати характер залежностей тиску, об'єму пари та об'єму конденсованої фази від температури. Для малих тисків це співвідношення спрощується, якщо знехтувати об'ємом конденсованої фази та вважати, що насичена пара сполуки підпорядковується законам ідеального газу. Приймаючи теплоту пароутворення постійною в вузькому інтервалі температур, можна записати рівняння для процесу переходу речовини з конденсованої фази в газову:  $\lg P = A - B/T$ , де  $A$  – стала інтегрування,  $B$  – стала величина, яка в умовах даних припущень рівна  $\Delta H_{vap}/R$ . Використовуючи експериментальні дані залежності тиску насиченої пари від температури, можна методом найменших квадратів знайти найбільш імовірні значення констант. Для визначення тиску пари конденсованих речовин застосовується метод, запропонований Кнудсеном,

заснований на явищі витікання газу через малий отвір (ефузії). Кнудсен показав, що якщо ефузія відбувається через дуже малий отвір, то вихід певної кількості газу не порушує термодинамічної рівноваги між процесами випаровування та конденсації газу в посудині.

Ще одним методом для визначення ентальпій фазових переходів є метод диференційно-термічного аналізу (ДТА). Ефузійний метод та ДТА дозволяють визначати ентальпії фазових переходів за різних умов проведення дослідів (температура, тиск, швидкість пароутворення речовини). Таким чином, обидва методи можуть доповнювати один одного, а у випадках, коли ентальпії фазових переходів вдається визначити обома методами, за результатами можна пересвідчитись в надійності одержаних величин.

На основі вищесказаного, ми обрали метод бомбової калориметрії спалювання, ефузійний метод Кнудсена та дериватографічний метод аналізу для визначення термодинамічних властивостей досліджених речовин.

Для визначення термодинамічних параметрів розчинів даних сполук був обраний метод дослідження температурних залежностей їх розчинності в органічних розчинниках.

### **1.3. Теоретичні методи визначення термодинамічних властивостей органічних речовин**

#### *Напівемпіричні розрахункові схеми для визначення термодинамічних властивостей*

В залежності від принципів, які покладені в основу теоретичних розрахунків, існує два основних напрямки теоретичних розробок [41]. Згідно першого напрямку, невідому властивість сполуки можна визначати шляхом порівняння із деякими відомими властивостями подібних сполук. Такі порівняння проводяться між гомологічними рядами або в межах окремого ряду сполук. Другий напрямок (адитивні схеми) базується на припущенні, що фізико-хімічні властивості сполуки залежать від структурних елементів, що входять до складу її молекули. Головна особливість цього методу полягає в тому, що необхідно точно знати від яких структурних елементів молекули залежить дана характеристика і які властивості

взагалі можна пов'язувати зі структурними елементами. Слід зазначити, що на даний момент не існує єдиного універсального методу, який дозволяв би розраховувати із високою точністю всі властивості для будь-якої сполуки.

Для розрахунку термодинамічних властивостей органічних та елементарно-органічних сполук найбільш широке застосування знайшли адитивні схеми, які ґрунтуються на використанні групових внесків. Неможливість застосування простих адитивних схем, заснованих на використанні постійних інкрементів, які відносяться до окремих видів атомів (або зв'язків між атомами визначеного типу), обумовлена взаємним впливом атомів, тобто різним енергетичним станом атомів окремого виду (або зв'язків між ними), який визначається характером насичення інших валентностей цих атомів. Для одержання розрахункових даних, які задовільно узгоджуються з експериментальними, різними авторами були розроблені складніші адитивні методи розрахунку термодинамічних властивостей сполук.

Побудова адитивних схем базується на припущенні, що значення фізико-хімічної характеристики  $Y$  (ентальпія утворення речовини в конденсованому чи газоподібному стані, ентальпія пароутворення і т.д.) може бути представлене у вигляді суми парціальних внесків, що припадають на окремі фрагменти:

$$Y = \sum_{i=1}^n n_i X_i \quad (1.1)$$

де  $n$  – число різних фрагментів в молекулі;  $n_i$  – число фрагментів  $i$ -го виду в молекулі;  $X_i$  – інкремент  $i$ -го фрагменту.

Згідно рівняння (1.1) можна визначати відсутній в існуючій адитивній схемі груповий внесок, при умові, що величина  $Y$  та сума решти групових внесків відомі:

$$n_1 X_1 = Y - \sum_{i=1}^{n-1} n_i X_i \quad (1.2)$$

В залежності від конкретного вибору фрагментів в молекулі були розроблені різні схеми. В одних методах постійні інкременти приписувались певним групам атомів і зв'язків. До них відносяться методи Франкліна [42], Ван Кревелена і

Черміна [43] та інші. В інших методах враховувались відмінності стану атома або зв'язку в залежності від характеру насичення валентності (наприклад, шляхом виокремлення первинних, вторинних і третинних атомів вуглецю і відповідних зв'язків). До них, в першу чергу, відноситься метод Татевського [44, 45] та ряд інших схем розрахунку. В третій групі методів приймалась постійність зв'язку між атомами даного виду, але вводилось уявлення про взаємодії зв'язків [46]. Для врахування цієї взаємодії при розрахунку енергії зв'язків вносились додаткові складові, які відображають структурні особливості молекули [47-49].

В кожній з трьох груп є методи, які в тій чи іншій мірі обгрунтовані теоретично, але є і чисто емпіричні. Особливу групу складають методи, основані на емпіричних розрахункових формулах, індивідуальні константи яких визначаються структурними параметрами молекул даної сполуки. До них відносяться метод Вайнера [50] та повніше розроблений метод Гріншильдса і Россіні [51].

Методи розрахунку термодинамічних властивостей найкраще розроблені для вуглеводнів, властивості яких знаходяться в найпростіших співвідношеннях між собою. Їх термодинамічні властивості вивчені найповніше. В кожному з класів найбільше вивчені насичені сполуки, а саме речовини з нормальною будовою. Для них найкраще розроблені і методи розрахунку термодинамічних властивостей. Методи врахування будови ізомерів для розрахунку термодинамічних властивостей добре опрацьовані лише для алканів. Для ненасичених вуглеводнів, а особливо для сполук, які містять полярні групи, розробка розрахункових схем ускладнюється не тільки наявністю більшої кількості видів зв'язків, але і сильним впливом кратних і полярних зв'язків на стан сусідніх зв'язків. Для інших рядів сполук наявна набагато менша кількість експериментальних даних, необхідних для розрахунків.

Важливий внесок у розвиток методів адитивного розрахунку був зроблений В. М. Татевським [44, 45], який розробив і теоретично обгрунтував метод розрахунку, що дає змогу відобразити різні стани атомів вуглецю і водню, а також зв'язків між ними в молекулах.

Одним з перших структурно-адитивних методів є метод Сейфера і Смоленського [52-54]. Вони відштовхувались від уявлень, які становили основу методу Татевського. Математична основа методу пов'язана з теорією графів. Метод розроблений лише для алканів. Він дає змогу розраховувати теплоти, ентропії та енергії Гіббса утворення. Сейфер і Смоленський описують три форми розрахунку величини, які відповідають трьом наближенням. Для кожної з цих форм розрахунку може бути побудована своя система інкрементів, які відповідають взаємодії різних зв'язків між атомами вуглецю, причому вплив зв'язків С-Н окремо не враховується, а входить у вказані інкременти. У системі інкрементів, яка відповідає першому наближенню, розглядаються взаємодії тільки між двома сусідніми зв'язками з врахуванням впливу різниці станів атомів вуглецю, яким належать ці зв'язки. В другому наближенні враховується ще й взаємний вплив зв'язків через два атоми вуглецю. Таким чином, в ньому враховується відмінність стану першого шару зв'язків, які оточують дану пару. Це наближення відповідає тому, яке фігурує у Татевського. В третьому наближенні враховується вплив наступного шару зв'язків, тобто через три атоми вуглецю. Для полегшення розрахунків Сейфер і Смоленський припускають, що можна ігнорувати вплив послідовності розміщення трьох атомів вуглецю між двома даними зв'язками.

Метод Гріншильдса і Россіні базується на використанні чисто емпіричного рівняння, яке виражає різницю між значеннями нормального алкану і його ізомеру. Індивідуальні параметри рівняння можуть бути розраховані за структурними формулами ізомеру і нормального алкану.

Існують і простіші методи, але вони не мають важливого значення для визначення теплот згоряння і утворення алканів при наявності точніших і не дуже складних методів розрахунку. Але при переході до ненасичених вуглеводнів та інших класів органічних сполук точніші методи сильно ускладнюються та потребують набагато більшої кількості вихідних даних. Незважаючи на розробки методів розрахунку властивостей деяких груп ненасичених вуглеводнів та нормальних первинних спиртів, розповсюдження їх на інші класи органічних

сполук зустрічає серйозні труднощі. Це пояснюється не тільки збільшенням кількості видів зв'язків, але і впливом кратних і полярних зв'язків з киснем на сусідні зв'язки, внаслідок чого врахування лише першого оточення стає недостатнім. В цих умовах набуває практичного значення розробка спрощених методів.

Під час побудови розрахункових схем для теплот утворення в наш час зазвичай враховують не тільки енергію взаємодії атомів, які безпосередньо зв'язані між собою, але і енергію інших форм взаємодії між атомами або зв'язками в молекулі. Однак, повне врахування усіх форм такої взаємодії доволі складне, наближено ж можна обмежитись розглядом лише валентних зв'язків, умовно розподіляючи між ними енергію інших форм взаємодії і виражаючи таким чином енергію зв'язку.

Зан першим запропонував схему розрахунку енергії утворення молекул з атомів, в якій відображається не тільки енергія зв'язку, але і енергія взаємодії між зв'язками. Аллен [47] удосконалив цю схему, а Скіннер і Пільчер [49] розширили сферу застосування цієї схеми від алканів до багатьох інших класів органічних сполук. Мейкл і О'Гейр [55,56] описали систему аналогічну системі інкрементів Лейдлера, але засновану на інших значеннях теплот атомізації. Кокс [57,58] запропонував систему для різноманітних органічних сполук, які містять кисень, азот, сірку та галогени, подібну за принципом побудови до схеми Мейкла і О'Гейра.

Неможливість застосування простих адитивних схем по інкрементах атомів або зв'язків вже давно привела до появи інкрементів, які відповідають певним групам атомів. До даної групи методів можна віднести складені Парксом і Хаффманом [59] таблиці зміни ентропії та енергії Гіббса органічних сполук при заміні атома водню на інші групи. Бруінс і Чарнескі [60] запропонували для розрахунку енергії Гіббса систему інкрементів зв'язків як функцію температури. Він є доволі наближеним, вплив ізомерії враховується тільки числом метильних груп. Фальковський [61,62], використовуючи результати робіт Пітцера, розрахував середні інкременти окремих зв'язків або їх груп для розрахунку

ентропії різних органічних сполук в газоподібному стані та інкременти зв'язків для теплоємності як функції температури. На основі одержаних значень і величин ентальпій утворення він розрахував інкременти зв'язків та їх груп для енергії Гіббса. Бремнер і Томас [63] запропонували систему інкрементів різних груп для розрахунку енергії Гіббса з урахуванням відмінностей між цис- та транс-ізомерами. Андерсен та інші [64,65] описали метод розрахунку ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення, а також теплоємності як функції температури для різних органічних сполук за груповими інкрементами.

Схема розрахунку по атомах з врахуванням першого оточення за методом групових внесків дозволяє врахувати більшість ефектів в молекулі, що дає можливість використовувати його для різних класів органічних сполук, в тому числі і поліфункційних. Саме такий тип схем і був застосований для розрахунку ентальпій випаровування та утворення в газоподібному стані досліджених сполук. Вихідним припущенням таких методів є те, що під час взаємодії двох молекул АВА та СВС, в яких А, В, С – це атоми або функційні групи, за реакцією диспропорціювання:



зміна термодинамічної функції системи пов'язана тільки зі зміною симетрії. Наприклад, теплоту реакції  $\Delta H$  можна розрахувати за різницею енергій зв'язків в вихідних та кінцевих сполуках. Для вищенаведеної реакції:

$$\Delta H = (2 E_{A-B} + 2 E_{B-C})_{\text{вих}} - (2 E_{A-B} + 2 E_{B-C})_{\text{кінц}}$$

Очевидно, що якщо енергія зв'язків  $E_{A-B}$  та  $E_{B-C}$  не залежить від природи другого замісника, то  $\Delta H = 0$ . Це справедливо в першому наближенні для випадків, коли А та С – значні фрагменти молекули, співмірні з нею за розмірами. Для таких випадків реакції диспропорціювання приймається  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta C_p = 0$ ,  $\Delta S = R \ln \sigma$ , де  $\sigma$  – число симетрії. З цих положень випливає, що термодинамічну функцію молекули можна розрахувати з відповідних величин для фрагментів цієї молекули.

Для розрахунку ентальпій утворення в газоподібному стані ми використали схему Бенсона. У ній молекула умовно розбивається на атоми з лігандами,

загальний вигляд яких можна показати наступним чином:  $X-(R_1)n_1(R_2)n_2\dots(R_m)n_m$ , де  $X$  – атом,  $R_1\dots R_n$  ліганди навколо цього атома,  $n_1\dots n_m$  їхні кількості, які в сумі не перевищують валентність атома. В якості атомів, на які розбивається молекула, можуть бути атоми або функційні групи, у яких кількість зв'язків з іншими атомами у молекулі більша одного. Тобто атоми водню, хлору і їм подібні будуть фігурувати лише в ролі замісників біля ключових атомів.

Аналогічна схема застосовується авторами роботи [66] для визначення величин групових внесків ( $X_i$ ) в ентальпію випаровування різних класів органічних речовин. Її ми використаємо для теоретичного розрахунку ентальпій випаровування.

#### *Квантово-хімічні методи розрахунку термодинамічних властивостей*

Розрахунок властивостей молекули завжди починається з визначення її будови. За відсутності зовнішніх сил молекула знаходиться в основному або в збудженому стані, причому кожному з них відповідає своя ядерна конфігурація з рівними нулю градієнтами енергії (силами). Просторове розташування ядер, яке задовольняє цю умову, знаходять теоретично за допомогою молекулярної механіки чи квантової механіки, або експериментально. Методи молекулярної механіки, засновані на менш точних уявленнях, дають наближену структуру. Вибір основного стану (найглибшого мінімуму на площині потенціальної енергії (ППЕ)) вимагає подальшого аналізу зі збільшенням строгості моделі, наприклад, в рамках квантової механіки. Квантовохімічна оптимізація будови в сучасних комп'ютерних програмах здійснюється в наближенні Борна-Оппенгеймера з попередньо накладеними умовами на збіжність ітераційних процедур. Поряд з геометричними параметрами, що відповідають мінімуму ППЕ, програми видають величину повної електронно-ядерної енергії  $E_{total}$  і значення деяких інших властивостей (дипольного моменту, характеристик розподілу електронної густини і т.д.). Всі інші властивості сполуки (термодинамічні, електричні, магнітні, оптичні і т.д.) обчислюються в наступних кроках і, в більшості випадків, мають фізичний зміст тільки для оптимізованої геометрії. Все це призводить до того, що відмінності в отриманих між'ядерних відстанях можуть виходити за межі

експериментальної похибки конкретного способу вимірювання і досягати від сотих до десятих часток Å, а в кутах від десятих часток до декількох градусів. Отже, з одного боку, це накладає обмеження на кількість значущих цифр при їх відображенні, а з іншого, при порівнянні «точності» квантовохімічних розрахунків, що використовують модельні уявлення, потрібно враховувати ці інтервали. Тобто, якщо розбіжність в будові потрапляє в зазначені інтервали, знайдені параметри слід вважати співпадаючими «в межах похибки». Раніше [67, 68], при розрахунках геометрії і властивостей дво- і триатомних молекул була встановлена емпірична залежність: збільшення числа базисних функцій призводить до «стискання» валентних зв'язків, а покращення опису електронної кореляції - до їх подовження. Ця залежність цікава тим, що припускає можливість існування різних наборів «метод/базис», за допомогою яких можна отримати приблизно однакову (в зазначених вище межах) оптимізовану геометрію (випадкове виродження). Однак розподіл в них електронної густини, а, отже, і всі інші властивості можуть істотно відрізнятися.

На підставі вищевикладеного у роботі [69] була проведена перевірка встановленої емпіричної залежності на прикладі шестиатомної молекули  $\text{H}_2\text{NCHO}$  (формамід). Ця сполука часто ставала предметом теоретичного вивчення [70, 71, 72] і для неї існує безліч експериментальних даних про геометричні параметри. Крім того, в молекулі формаміду присутнє поєднання електронної густини зв'язків  $\text{C-N}$  і  $\text{C=O}$ , що приводить до перерозподілу повної електронної густини [73, 74]. У представлених в роботі розрахунках були використані чотири методи врахування міжелектронної кореляції (HF, MP2, MP4, B3LYP) і чотири базиси (6-31G, 6-311G, 6-311++G(3df, 3pd), aug-cc-pV5Z). Всі оптимізації проведені за допомогою програм [75, 76]. Додатково в рамках коливальної теорії збурень і квартичного силового поля (QFF) методом B3LYP/6-311++G (3df, 3pd) була знайдена рівноважна будова в ангармонічному наближенні. «Ангармонічна будова»  $r_z$  визначалась на підставі вихідних внутрішніх координат  $r_e$  (де положення ядер відповідали дну потенційних ям) з поправками по внутрішніх координатах, розрахованих за допомогою кубічних і

квартичних силових сталих. Всього було проведено шістнадцять розрахунків, при цьому, найбільша похибка повної енергії складала не більше  $5 \cdot 10^{-8}$  а.о. ( $1 \cdot 10^{-4}$  кДж·моль<sup>-1</sup>), градієнтів (сил) не більше  $5 \cdot 10^{-6}$  а.о./бор ( $2 \cdot 10^{-6}$  а.о./Å або  $5 \cdot 10^{-5}$  кДж·моль<sup>-1</sup>·Å<sup>-1</sup>), а середньоквадратична різниця елементів матриці густини не більше  $1 \cdot 10^{-8}$ . Як параметр, що характеризує близькість отриманих структур (похибки  $\Delta$ ), була обрана середньоквадратична різниця довжин ( $r$ ) відповідних хімічних зв'язків (в Å) Аналіз похибок показав, що найбільш близькими є структури, які ранжуються в міру її збільшення, як: HF/6-31G і HF/aug-cc-pV5Z, B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) і B3LYP/aug-cc-pV5Z, MP2(full)/6-311++G(3df, 3pd) і MP2/aug-cc-pV5Z, (також виявилися близькі їх дипольні моменти). Найбільша відмінність спостерігалася між HF/6-311++G(3df, 3pd) і MP4SDTQ/6-31G, HF/6-311++G(3df, 3pd) і MP2/6-31G, HF/6-311++G(3df, 3pd) і B3LYP/6-31G, тобто як при різкій зміні обліку кореляції, так і розміру базису.

Виходячи з аналізу теоретичних геометричних параметрів, для багатоатомних молекул була підтверджена, розширена і узагальнена знайдена раніше емпірична залежність:

- 1) збільшення числа базисних функцій для одного і того ж методу опису міжелектронної кореляції призводить до зменшення довжин валентних зв'язків;
- 2) поліпшення обліку міжелектронної кореляції при розрахунках з одним і тим же базисом призводить до збільшення довжин валентних зв'язків;
- 3) збільшення числа базисних функцій від 6-311++G (3df, 3pd) до aug-cc-pV5Z практично не впливає на величину геометричних параметрів та дозволяє рекомендувати базис 6-311++G(3df, 3pd) для подібних розрахунків.
- 4) метод B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) дозволяє отримати будову сполуки, що збігається з експериментальною (в межах експериментальної похибки).

З зіставлення експериментальних і розрахункових геометрій випливає, що вибір комбінації метод/базис не є однозначним. Можна, по-перше, зафіксувавши метод, збільшувати базис до збігу розрахункових і експериментальних параметрів, по-друге, перебирати методи, використовуючи невеликий базис. При цьому, існує ймовірність отримати результат в межах прийнятих вище похибок, а

також, набір прийнятних поєднань метод/базис [70, 71]. При обмежених комп'ютерних ресурсах виникає дилема: або використовувати великий базис зі слабким урахуванням електронної кореляції, або метод високого рівня з невеликим базисом. Таким чином, вибір комбінації метод/базис при близьких значеннях геометрії не може обмежуватися тільки самими параметрами  $E_{total}$ , потрібні ще якісь властивості для порівняння з експериментом. З теореми Хоенеберга-Кона [77, 78] випливає, що розподіл електронної густини визначає всі індивідуальні властивості молекул, в тому числі, і положення ядер, а не навпаки. Отже, основним критерієм відбору повинні бути топологічні характеристики електронної густини [79], хоча вузькість експериментальної бази обмежує таке використання. Найпростіша характеристика, пов'язана з розподілом електронної густини, що визначається експериментально і має табульоване значення, є дипольний момент  $\mu$  (для формаміду його значення знаходиться в межах 3.22-3.86 D [80]). Тому, на першому кроці теоретичного дослідження властивостей, поряд з порівнянням геометричних параметрів, потрібно проводити порівняння експериментального і розрахункового дипольних моментів. Надалі це зіставлення дозволить запобігти можливим похибкам, а для сполук з невідомою структурою величина дипольних моментів повинна вказуватися разом з умовами збіжності. При відсутності будь-яких експериментальних даних для порівняння, оптимальним набором метод/базис слід вважати B3LYP/6-311++G (3df, 3pd). Саме його ми використаємо для квантово-хімічних розрахунків термодинамічних властивостей обраних сполук.

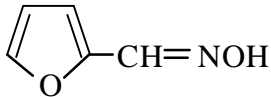
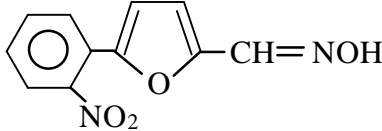
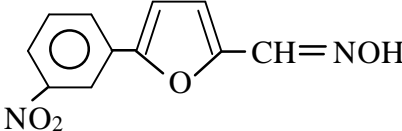
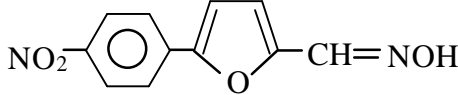
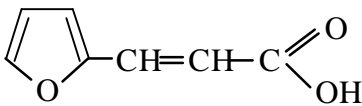
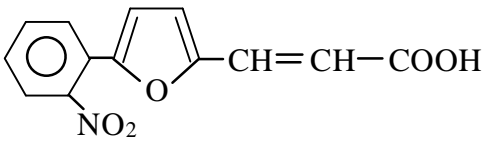
## РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИКИ ЇХ СИНТЕЗУ, ОЧИСТКИ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ.

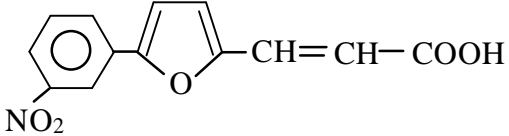
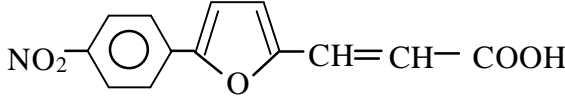
### 2.1. Характеристика досліджених сполук

Для термохімічних досліджень було обрано фурил-2-оксим, 3-(фурил-2)-проп-2-єнову кислоту та їх орто-, мета-, пара-нітрофенільні похідні, синтез яких здійснений на кафедрі органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, к.х.н., с.н.с. Горакон Ю.І. Структурні формули та назви сполук подані у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

#### Об'єкти дослідження

Назва сполуки	Структурна формула
2-фурил оксим (О)	
5-(2-нітрофеніл)-2-фурил-оксим (ОО)	
5-(3-нітрофеніл)-2-фурил-оксим (МО)	
5-(4-нітрофеніл)-2-фурил-оксим (ПО)	
β-(фурил-2)-проп-2-єнова кислота (К)	
β-(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота (ОК)	

Назва сполуки	Структурна формула
$\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота (МК)	
$\beta$ -(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота (ПК)	

### 2.1.1. Синтез досліджуваних сполук

Синтез фурил-2-оксиму та його похідних здійснювали за наступною схемою (рис. 2.1):

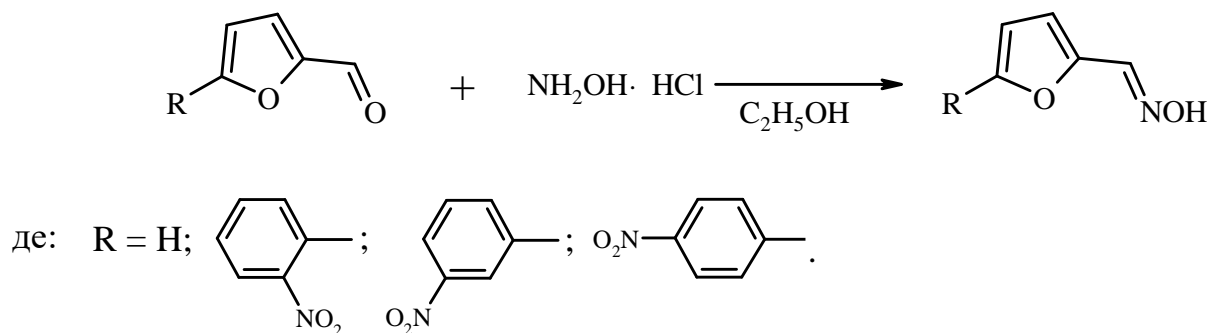


Рис. 2.1. Схема синтезу фурил-2-оксиму та його похідних

Суміш 0.023 моль фурил-2-карбальдегіду (для фурил-2-оксиму) або 5-(2 (або 3 або 4)-нітрофеніл)-2-фурил-карбальдегіду для нітрофенільних похідних, 0.03 моль гідроксиламіну солянокислого та 2 г плавненого ацетату натрію у 20 мл етанолу кип'ятили упродовж 4 годин. Після охолодження при перемішуванні в суміш додали 30 мл води. Одержаний осад відфільтрували та перекристалізували з етанолу.

Синтез  $\beta$ -(фурил-2)-проп-1-єнної кислоти та її похідних здійснювали за наступною схемою (рис. 2.2):

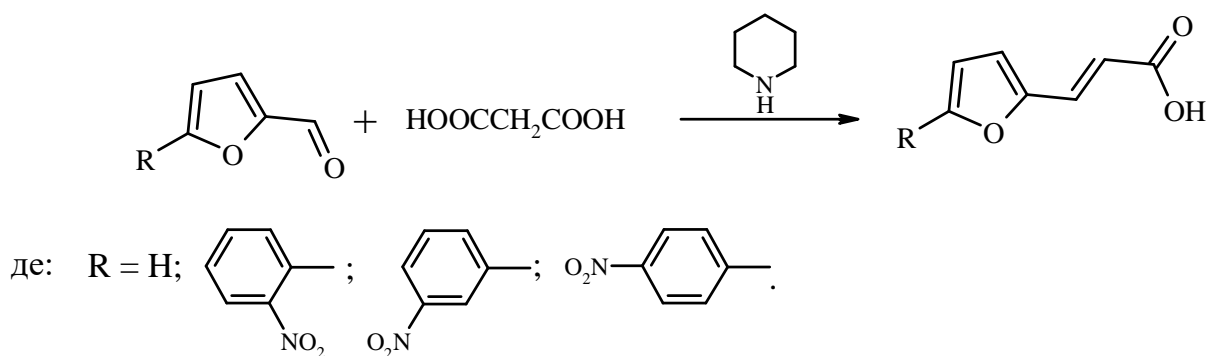


Рис. 2.2. Схема синтезу  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти та її похідних.

До суміші 0,01 моль фурил-2-карбальдегіду (для  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти) або 5-(2 (або 3 або 4)-нітрофеніл)-2-фурил-карбальдегіду для нітрофенільних похідних, 0,01 моль маленової кислоти у 10 мл піридину додавали 2-3 краплі піперидину. Реакційну суміш нагрівали протягом 2-3 годин на киплячій водяній бані, після чого охолоджували і розбавляли водою (20 мл) і підкислювали розбавленою соляною кислотою (1:1). Розчин відфільтровували, промивали водою і сушили. Кислоти перекристалізовували зі спирту або суміші розчинників спирт-ДМФА.

Для досліджень використовували зразки речовин отримані після 3- та 4-кратної перекристалізації.

### 2.1.2. Ідентифікація досліджених сполук

Будову синтезованих сполук підтверджували даними ЯМР-спектроскопії. Спектри  $^1\text{H}$  NMR записували на спектрометрі Bruker Avance III (600 MHz). Як розчинник використовували - ДМСО-*d*6 та ацетон-*d*6. Хімічні зміщення ( $\Delta$ , м.ч.) наведені відносно сигналу ДМСО та ацетону (2,50 м.ч.). Інтегральні інтенсивності були визначені за допомогою інтеграційного програмного забезпечення з точністю до 1%. Під час вимірювань температура підтримувалася постійною з точністю  $\pm 0,2$  К за допомогою спеціального тепературного компенсатора BVT-3000. Дані спектрів  $^1\text{H}$  NMR, наведені в таблиці 2.2.

Спектри  $^1\text{H}$  NMR досліджуваних сполук

Сполука	Хімічні зміщення, $\Delta$ , м.ч.
О	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, DMSO – <i>d</i> 6) $\Delta$ 6,64 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H, fur), 7,21 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H, fur), 7,54 (t, $J = 3,8$ Hz, 1H, fur), 7,77 (s, 1H, CH), 11,81 (s, 1H, NOH)
ОО	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, Acetone – <i>d</i> 6) $\Delta$ 6,96 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H, fur), 7,41 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H, fur), 7,47 (s, 1H, CH), 7,64 (t, $J = 8,7$ , Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,78 (t, $J = 8,1$ , Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,88 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,91 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 11,20 (s, 1H, NOH)
МО	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, DMSO – <i>d</i> 6) $\Delta$ 7,32 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H, fur), 7,43 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H, fur), 7,68 (s, 1H, CH), 7,74 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,19 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,24 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,53 (s, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,05 (s, 1H, NOH)
ПО*	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, DMSO – <i>d</i> 6): $\Delta$ 12,10 (s, 0,18H, <i>syn</i> -NOH), 11,56 (s, 0,82H, <i>anti</i> -NOH), 8,30 (m, 2H), 8,10 (s, 0,82H, <i>anti</i> -CH), 8,00 (d, $J = 8,9$ Hz, 0,36H, <i>syn</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,97 (d, $J = 8,9$ Hz, 1,64H, <i>anti</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,67 (s, 0,18H, <i>syn</i> -CH), 7,45 (d, $J = 3,6$ Hz, 0,18H, <i>syn</i> -fur), 7,41 (d, $J = 3,6$ Hz, 0,82H, <i>anti</i> -fur), 7,36 (d, $J = 3,6$ Hz, 0,18H, <i>syn</i> -fur), 6,91 (d, $J = 3,6$ Hz, 0,82H, <i>anti</i> -fur)
К	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, DMSO – <i>d</i> 6) $\Delta$ 12,44 (s, 1H, COOH), 7,87 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H, 5-H fur), 7,43 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H, CH=), 6,96 (d, $J = 3,3$ Hz, 1H 3-H fur), 6,66 (d, $J = 3,3$ , 1,8 Hz, 1H, 4-H fur), 6,20 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H, CH=)
ОК	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, DMSO – <i>d</i> 6) $\Delta$ 12,57 (s, 1H, COOH), 8,00 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,96 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,79 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,65 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,43 (d, $J = 15,7$ Hz, 1H, CH=), 7,17 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H, fur), 7,10 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H, fur), 6,17 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H, CH=)
МК	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, DMSO – <i>d</i> 6) $\Delta$ 12,06 (s, 1H, COOH), 7,95 (s, $J = 7,8$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,90 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,78 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,63 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,51 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H, CH=), 7,34 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H, 4-H fur), 7,05 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H, CH=), 7,05 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H 3-H fur)
ПК	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, DMSO – <i>d</i> 6) $\Delta$ 12,55 (s, 1H, COOH), 8,33 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8,13 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 7,46–7,51 (m, 2H, CH= + fur), 7,16 (d, $J = 3,6$ Hz, 1H, fur), 6,49 (d, $J = 15,8$ Hz, 1H, CH=)

\* Співвідношення анти-син конформерів 9:41 (~1:4,55)

Чистота сполук підтверджена результатами хроматографічного аналізу на приладі Agilent 1100 HPLC з діодною матрицею та мас-селективним детектором

на колоні Zorbax SB-C18, 4.6mm×15mm, елюент А – ацетонітрил-вода з 0.1% TFA (95:5) за нормальних умов. Домішки не були виявлені.

### 2.1.3. Вибір розчинників для досліджень

В якості розчинників в органічній хімії використовується близько 300 рідин, що є органічними та неорганічними сполуками, однак найчастіше застосовуються лише декілька десятків. До сьогодення часу не створено єдиної універсальної системи класифікації розчинників. Їх класифікують на основі фізичних чи хімічних властивостей і здатності відповідним чином впливати на хід хімічного процесу. Існує декілька підходів до класифікації розчинників, але всі вони відносні. Із фізичних характеристик однією з найважливіших є відносна діелектрична проникність розчинника  $\epsilon$ , за якою їх розрізняють з високою ( $>50$ ), середньою (12-50) та малою ( $<12$ ) діелектричною проникністю. При збільшенні діелектричної проникності розчинник, як правило, стає більш полярним. Іншою характеристикою, яка має пряме відношення до полярності розчинника є дипольний момент  $\mu$ , який є векторною сумою диполів зв'язків в молекулах. Ця характеристика тісно пов'язана з діелектричною проникністю і в загальному випадку спостерігається симбатність зміни цих величин. Серед середньополярних розчинників перш за все слід назвати спирти, ацетон, нітродетан, нітробензол, ацетонітрил, диметилсульфоксид. Неполярні розчинники – вуглеводні, хлороформ, дихлоетан, хлорбензол. Для досліджень були вибрані розчинники з середньою (ацетонітрил, пропан-2-ол, диметилкетон) та малою (етилацетат, бензен, гексан) відносною діелектричною проникністю. Розчинники з високою полярністю не були обрані для досліджень через те, що у більшості випадків їхні властивості погано корелюють в межах різних закономірностей.

З врахуванням хімічних властивостей в основу класифікації закладені кислотно-основні властивості розчинників. Взаємодії в системі розчинник – розчинена речовина від початку процесу і до його завершення можуть бути розглянуті, як кислотно-основні (донорно-акцепторні). Тому найзагальніша система класифікації умовно поділяє розчинники на два класи – донорні (основні) та акцепторні (кислотні). Відносність такого поділу очевидна, так як здатність

розчинника приймати або віддавати електронну пару залежить від властивостей не тільки розчинника, а й розчиненої речовини. Досить обширна група розчинників (вода, спирти) часто виступає в ролі як електродонора, так і акцептора, тобто проявляють амфотерність. При характеристиці розчинників за донорно-акцепторними властивостями не варто їх пов'язувати з їх кислотністю або основністю, визначеними на основі електронної будови молекул розчинника. Донорність або акцепторність розчинника визначаються тільки характером взаємодії в системі розчинник – розчинена речовина. З донорних розчинників були обрані етилацетат, диметилкетон, з акцепторних – бензен; ацетонітрил та пропан-2-ол проявляють амфотерні властивості. Ряд обраних розчинників та їх фізичні властивості наведені в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

### 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
Бензен	353,2	1,5012/1,5011	2,3	0	8,2	3,5
Гексан	342,2	1,3754/1,3750	1,9	0	0	0
Диметилкетон	329,2	1/3585/1,3588	20,7	2,7	12,5	17,0

Перед використанням 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 теплопровідності. Колонку довжиною 2 м та діаметром 0,4 см заповнювали твердою фазою Chromator N-AW з розміром частинок 0.20-0.25 мм. Газ-носії – гелій. Температура нагрівача – 333К (для диметилкетону – 320К), випарника – 363К (для диметилкетону – 340К). Струм моста катарометра – 120 мА. Вміст основного компонента в них становив 99,9% мол.

Ідентифікація вибраних речовин методом ЯМР-спектроскопії та дослідження їх чистоти методом рідинної хроматографії високого тиску, а також дослідження чистоти використаних розчинників методом газо-рідинної хроматографії показали придатність сполук і розчинників для прецизійних термодинамічних досліджень.

## 2.2. Калориметрія спалювання

Ентальпії утворення кристалічних оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти та їх нітрофенільних похідних визначали калориметричним методом. Калориметрія — основний експериментальний метод термохімії, за допомогою якого вимірюються енергетичні ефекти та вивчаються термічні властивості речовин. Вибір принципу дії та конструкції калориметра в першу чергу залежить від характеру об'єктів дослідження. Ентальпії утворення органічних сполук прийнято визначати методом бомбової калориметрії спалювання. У бомбових калориметрах реакція згоряння проводиться в герметично закритій ємності – калориметричній бомбі, при постійному об'ємі. Тому бомбова калориметрія дає змогу визначити зміну енергії в ході процесу  $\Delta U$ , яку розрахунковим шляхом приводять до стандартних умов  $\Delta_c U^o$ , і за цією величиною визначають стандартну молярну ентальпію реакції згоряння  $\Delta_c H^o$ .

На сьогоднішній день бомбова калориметрія є одним із найбільш універсальних та ефективних, хоча і досить складних, методів фізико-хімічних досліджень. Це спричинено проведенням процесу при підвищеному тиску окислювальних газів, що сприяє підвищенню швидкості та досягненню більшої повноти протікання реакції.

Врахувавши все вищесказане, ми вибрали для досліджень бомбовий гіперболічний калориметр, максимальна точність якого після модернізації, зазначеної у пункті 2.2.1 сягала  $\pm 0.06\%$ .

### 2.2.1 Опис калориметричної установки

Ентальпії згоряння досліджуваних сполук визначали на серійному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою. Калориметрична система

складається із калориметра і блоку реєстрації. Загальний вигляд калориметра наведений на рис. 2.3.

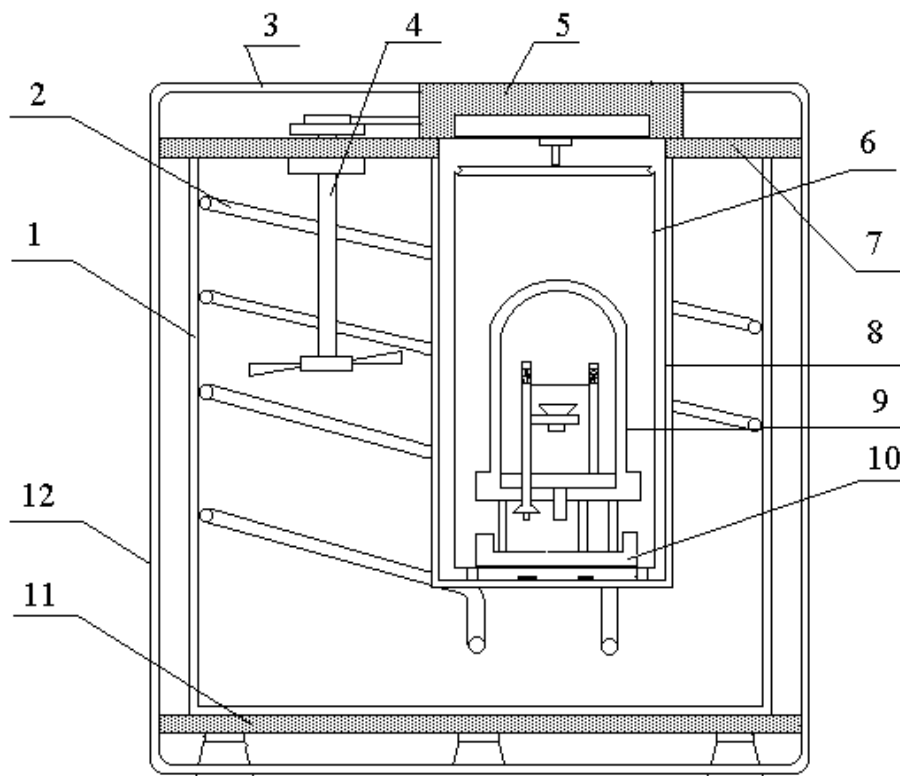


Рис.2.3. Загальний вигляд калориметра В-08-МА.

Оболонка калориметра **1** – тонкостінний циліндричний латунний бак, на внутрішній поверхні якого розташований змієвик **2** для подачі води із водонапірної мережі. Внутрішній об'єм оболонки обмежується гніздом **8** калориметричної ємності **6**, яке також виготовлене із латуні. Оболонка виконує допоміжну роль – впорядковує теплообмін калориметричної ємності з навколишнім середовищем. Перемішування води в ній здійснюється за допомогою мішалки **4**. Оболонка термостатується з точністю  $\pm 0,03\text{K}$  за допомогою контактного термометра, який разом із нагрівачем оболонки з'єднаний з блоком управління калориметра. Візуально температуру оболонки контролювали за допомогою термометра Бекмана. Корпус оболонки, гніздо калориметричної ємності і мішалка кріпляться на верхній текстолітовій плиті **7**. Нижня частина оболонки опирається на несучу плиту **11**. Ззовні оболонка калориметра закрита кожухом **12**, зверху – металевою кришкою **3**. Кришка **5** закриває гніздо **8** калориметричної ємності **6**. В ємність вмонтована мішалка та

електричний нагрівач; всередині ємності на металеву опору **10** встановлюється калориметрична бомба **9**.

Реєстраційний блок складався з електромагнітного стабілізатора напруги *C-0.16*, вимірювального блоку *ПУ5.173.002* та ампервольтметра *Ф-30*. Первинними перетворювачами зміни температури були платинові термометри опору – датчики, що розміщені в калориметрі. Вони утворюють одне із плечей мосту постійного струму вимірювального блоку. Решта плечей мосту складається із резисторів, які для уникнення помилок при вимірюванні, зумовлених зміною температури навколишнього середовища, поміщені в капсулу, що знаходиться в термостатованій оболонці калориметра. При зростанні температури опір датчиків змінюється і сигнал розбалансу, який надходить на вимірювальний блок, реєструється цифровим вольтметром із точністю 0,0001В, що відповідає 0,0001К.

Калориметрична бомба, що сама ущільнюється при заповненні киснем – центральний вузол калориметра. Тут протікає досліджувана реакція горіння і виділяється вимірювана енергія. Бомба складається із корпусу, накидної гайки, кришки, контргайки, металевого кільця та гумової прокладки, яка служить для ущільнення між корпусом і кришкою. Кінцеве ущільнення здійснюється за рахунок тиску кисню всередині бомби. Завдяки фіксуючій контргайці бомба зберігає герметичність до повного випуску газу і має низьку теплову інерційність. У кришці бомби знаходяться впускний і випускний клапани. До впускного клапана під'єднаний один із електродів – трубка з нержавіючої сталі, другим електродом є сталевий тримач чашки.

Для підвищення точності вимірювань в систему базового калориметра були внесені вдосконалення, які полягають у:

- зменшенні теплообміну між калориметричною ємністю та навколишнім середовищем за рахунок максимального ущільнення отворів для термометрів опору пінопластовими втулками;
- зменшенні коливань температури у оболонці під час термостатування завдяки послідовному включенні з нагрівачами додаткового опору у вигляді лампи

розжарювання, яка також дозволяє візуально контролювати проміжок часу між включенням і виключенням нагрівача;

– зниження розкиду значень теплоти, яка виділяється при розжарюванні ніхромової дротини, завдяки заміні серійної системи підпалювання за допомогою понижуючого трансформатора з напругою набором конденсаторів ємністю 2мФ, розряд яких ініціює процес горіння.

В роботі [81] показано, що якщо енергія проходження струму через дротину становить 1,5 Дж, енергія згоряння сполук  $\approx 10^4$  Дж, то похибка кінцевого результату буде становити 0,008%. Тому енергія розжарювання дротини була виключена з розрахунків.

Детальний опис калориметричної системи представлений в роботі [82].

### 2.2.2. Визначення константи швидкості охолодження калориметра

В калориметрах з ізотермічною оболонкою завжди існує теплообмін з навколишнім середовищем. Якщо теплообмін постійний в часі, то його можна розрахувати на основі закону охолодження Ньютона:

$$\frac{dT}{d\tau} = k \cdot (\Theta - T) \quad (2.1)$$

де  $\frac{dT}{d\tau}$  – температурний хід калориметра, зумовлений теплообміном між калориметром та оболонкою,  $T$  – температура калориметричної ємності,  $\Theta$  – конвергенційна температура,  $k$  – константа швидкості охолодження калориметра.

Константа  $k$  – одна з найважливіших характеристик калориметричної системи [83]. Постійність величини  $k$  дозволяє зробити висновок про те, наскільки вдало та правильно побудований калориметр, відповідність теплообміну в ньому закону охолодження Ньютона, та про ретельність проведення калориметричного дослідження.

Реальна величина, що фіксується в досліді:

$$\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_{\Sigma} = \left( \frac{dT}{d\tau} \right) + \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_0 \quad (2.2)$$

де  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_0$  температурний хід калориметра, зумовлений сторонніми ефектами.

Із рівнянь 2.1 та 2.2 одержуємо вираз:

$$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_\Sigma = \left[ k\Theta + \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_0 \right]_{-kT} \quad (2.3)$$

Із рівняння 2.3 випливає, що коли  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_0$  та  $k$  є величинами постійними, то

сумарний температурний хід калориметра буде лінійно залежати від температури калориметра. Для перевірки незмінності цих величин були проведені серії вимірювань температурного ходу калориметра при різних температурах. Результати вимірювань наведені в таблиці 2.4. Прийняті позначення:  $T_1$  – початкова,  $T_2$  – кінцева,  $T_{сер}$  – середньоарифметична температури калориметра, відповідно;  $\Delta T = T_2 - T_1$  – зміна температури;  $n$  – кількість відліків тривалістю 30 с;  $dT/d\tau = \Delta T/n$  – температурний хід.

Таблиця 2.4

#### Результати визначення константи швидкості охолодження калориметра

$T_1$	$T_2$	$\Delta T$	$T_{сер}$	$N$	$dT/d\tau$
Вольт				30с	Вольт/30с
0,8091	0,8484	0,0393	0,82875	20	0,001965
0,9767	1,0112	0,0345	0,99395	20	0,001725
1,1835	1,2129	0,0294	1,1982	20	0,00147
1,3582	1,3832	0,0250	1,3707	20	0,00125
1,5172	1,5383	0,0211	1,52775	20	0,001055
1,6879	1,7056	0,0177	1,69675	20	0,000885
1,8401	1,8542	0,0141	1,84705	20	0,000705

Опрацювання методом найменших квадратів показало, що значення  $(dT/d\tau)_\Sigma$  як функція  $T_{сер}$  описуються рівнянням прямої:

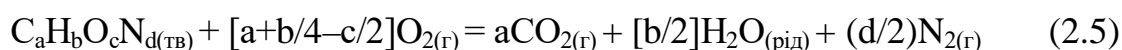
$$(dT/d\tau)_\Sigma = 2,954 \cdot 10^{-3} - 1,228 \cdot 10^{-3} \cdot T_{сер}; \rho = 0,9979 \quad (2.4)$$

Константі охолодження калориметра відповідає значення  $1,228 \cdot 10^{-3}$  (1/30с). Стабільність константи охолодження означала, що теплообмін в калориметричній

системі підпорядковувся закону Ньютона, і дозволила розраховувати поправку на теплообмін за рівнянням Реньо-Пфаундлера [81].

### 2.2.3 Підготовка досліджуваних речовин до спалювання в калориметричній бомбі

Обов'язковою умовою відтворюваності результатів дослідів з визначення ентальпій згоряння сполук є забезпечення однозначності початкового і кінцевого стану досліджуваних сполук. Однозначність початкового стану забезпечується аналізом ступеня індивідуальності та герметизацією речовин. На кінцевий стан впливає повнота згоряння сполук в калориметричній бомбі. Глибшого згоряння сполук можна досягти підбором маси наважки, тиску кисню в бомбі, використанням допоміжних речовин та ін. Реакції горіння досліджених сполук можна представити стехіометричним рівнянням:



Методику спалювання кристалічних оксиму фурфуролу, фуранакрилової кислоти та їх нітрофенільних похідних відпрацьовували на оксимі фурфуролу та фуранакрилової кислоти. Для зразків оксиму фурфуролу спроба таблетувати сполуку за стандартною методикою виявилась невдалою. У зв'язку з хорошою реакційною здатністю, речовина частково окислювалась в атмосфері кисню до початку дослідів. Тому ці зразки перед спалюванням герметизували у вигляді таблетки в ампулах із териленової плівки (товщина плівки – 0.02мм; енергія згоряння в умовах бомби – 22944.2 Дж/г [84]). Терилен також відіграв роль допоміжного матеріалу: одночасне займання зразка по всій поверхні та підвищення температури в зоні горіння сприяло повнішому згорянню сполук. Зразки фуранакрилової кислоти і її похідних спалювали у вигляді таблеток. Початковий тиск кисню в бомбі для всіх сполук становив  $30 \cdot 10^5$  Па.

При застосуванні розроблених методик речовини згорали лише з невеликими залишками сажі на платиновій чашці, що було враховано в ході визначення енергій згоряння. Повнота згоряння за вуглицем для всіх досліджених сполук складала 99.9–100%, що прийнятно для таких сполук.

### 2.2.4 Методика проведення калориметричного дослідів

Перед підготовкою речовин до спалювання їх ретельно зважували на аналітичних вагах ВЛР-20 з точністю  $5 \cdot 10^{-6}$  г. Так само ретельно зважували чашку і допоміжні речовини: бавовняну нитку та териленову ампулу. Зразок акуратно переносили в платинову чашку. Чашку разом із наважкою речовини розташовували в калориметричній бомбі, в яку попередньо вносили 1 мл води для поглинання діоксиду азоту (утворення нітратної кислоти) та для конденсації води, яка утворювалась в результаті реакції горіння. Бомбу хвилину продували очищеним від парів води і діоксиду вуглецю киснем для очистки від азоту з повітря, а потім заповнювали ним до тиску  $30 \cdot 10^5$  Па. Після перевірки бомби на герметичність до неї під'єднували провідники для запалювання зразка і встановлювали її в калориметричну ємність з дистильованою водою. В завантажену ємність доливали дистильовану воду, забезпечуючи мінімальну відстань від поверхні води до кришки ємності, та зважували на вагах ВМ-10 з точністю  $\pm 0,05$  г. Загальну масу витримували постійною в кожному досліді, що забезпечувало незмінне значення теплоємності калориметричної системи. Після зважування калориметричну ємність встановлювали в гніздо оболонки на підставку з органічного скла. Гніздо калориметра щільно закривали кришкою і через отвори кришки в калориметричну ємність вставляли термометри опору.

Температура оболонки становила 299,4 К, та була вибрана такою, щоб залишатись вищою від температури калориметричної ємності під час всього досліді. Це дозволило усунути можливість конденсації водяної пари на внутрішній поверхні оболонки.

Після встановлення в калориметрі температурної рівноваги починали дослід (40 хвилин після вимкнення попереднього нагріву води в калориметричній ємності). Початковий період досліді містив 20 відліків температури через кожних 30с. Початком головного періоду (при умові стабільності температурного ходу в початковому періоді) вважався момент запалювання речовини. В головному періоді проводили 40 відліків температури (оптимальна тривалість головного періоду була підібрана на основі попередніх дослідів зі спалювання оксиму фурфуролу), це час, необхідний для повного припинення тепловиділення від

реакції та розподілу тепла у калориметричній ємності. Відсутність росту температури (з урахуванням поправки на теплообмін) підтверджувала правильність вибору кінця головного періоду. Після повного розподілу тепла в калориметричній ємності, що відповідало встановленню постійного температурного ходу, починали кінцевий період дослідів. Останній відлік температури головного періоду вважався першим кінцевого періоду. У кінцевому періоді було 30 відліків.

### 2.2.5. Розрахунок істинного зростання температури в калориметричному досліді

Величину істинного зростання температури визначали як алгебраїчну суму значень зростання температури в досліді і поправки на теплообмін калориметра з навколишнім середовищем.

Введемо позначення:  $T'_1$  і  $T''_1$  – початкова і кінцева температури початкового періоду,  $T'_2$  і  $T''_2$  – початкова і кінцева температури кінцевого періоду.

Зростання температури в досліді дорівнює:

$$\Delta T' = T'_2 - T''_1 \quad (2.6)$$

Поправку на теплообмін калориметричної системи з навколишнім середовищем можна розрахувати за формулою Реньо-Пфаундлера [81]:

$$\delta = K \left[ \sum_{i=1}^{n=1} T_i + \frac{T''_1 + T'_2}{2} - n\Theta_1 \right] + nU_1 \quad (2.7)$$

де  $\sum T_i$  – сума значень температур (крім початкової і кінцевої) в головному періоді калориметричного дослідів;  $K$  – константа охолодження калориметра:

$$K = \frac{U_2 - U_1}{\Theta_2 - \Theta_1} \quad (2.8)$$

де  $v_1, v_2$  – середні величини температурного ходу за 30с у початковому та кінцевому періодах відповідно:

$$U_1 = \frac{T''_1 - T'_1}{n_1} \quad U_2 = \frac{T''_2 - T'_2}{n_2} \quad (2.9)$$

$n_1, n_2$  – кількість відрахунків у початковому і кінцевому періодах відповідно;  
 $\Theta_1, \Theta_2$  – середні значення температури початкового і кінцевого періодів відповідно:

$$\Theta_1 = \frac{T'_1 + T''_1}{2}; \quad \Theta_2 = \frac{T'_2 + T''_2}{2} \quad (2.10)$$

Дійсне зростання температури в досліді визначається за формулою:

$$\Delta T = \Delta T' + \delta \quad (2.11)$$

### 2.2.6. Визначення кількості речовини, що згоріла в досліді

Масу речовини, що згоріла в досліді, визначали за кількістю діоксиду вуглецю в газоподібних продуктах згорання. Цей метод детально описаний Е.Россіні у роботі [85]. Схема розташування поглинальних трубок, заповнених за цією методикою, зображена на рис. 2.4.

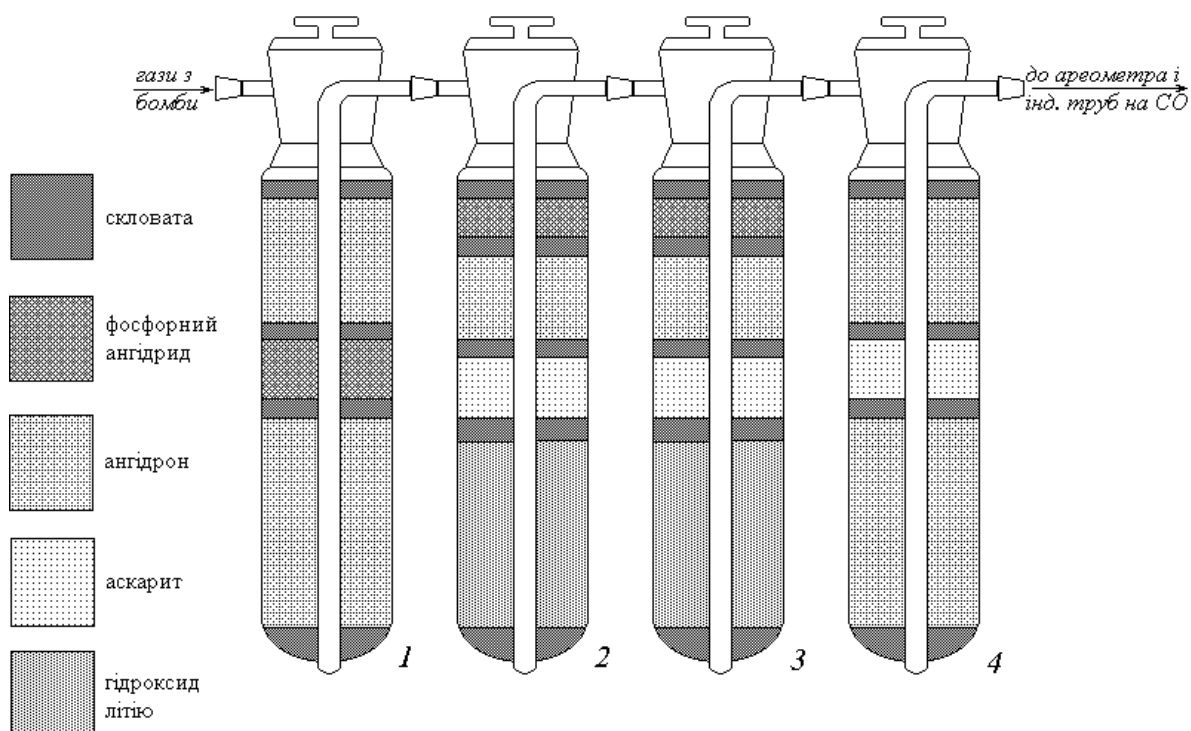


Рис.2.4. Схема розташування трубок для проведення газового аналізу:

1 – трубка для поглинання води; 2 – поглинальна трубка на  $\text{CO}_2$ ; 3 – контрольна трубка; 4 – запірна трубка.

Масу діоксиду вуглецю визначали за збільшенням маси адсорбційної трубки, зважування якої проводили на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю  $2 \cdot 10^{-4}$  г. В якості противаги застосовували аналогічну за формою і масою герметично закрити трубку. Це дозволило використовувати мінімум різноважок і значно зменшити поправку на “пливучість” при визначенні маси у вакуумі адсорбційної трубки.

Оскільки газовий аналіз тривав 3–3,5 години, то за цей час змінювалися зовнішній тиск та температура, що приводило до зміни густини повітря. Крім того, при поглинанні 1 г  $\text{CO}_2$  об’єм аскариту збільшується на  $0,45 \text{ см}^3$  [86], що приводить до зменшення кількості кисню у вільному об’ємі контрольної трубки. Все це враховувалося при визначенні маси в вакуумі адсорбованого  $\text{CO}_2$ , яку розраховували за формулою:

$$m_{\text{CO}_2} = \Delta m(1 + 0,45\rho_{\text{к}2}) + (V_{\text{р}1}\rho_{\text{п}1} - V_{\text{р}2}\rho_{\text{п}2}) + (V_{\text{вн}1}\rho_{\text{к}1} - V_{\text{вн}2}\rho_{\text{к}2}) + (\rho_{\text{п}2} - \rho_{\text{п}1})(V_{\text{пр}} - V_{\text{погл}}) \quad (2.12)$$

де  $\Delta m$  – різниця маси різноважок до і після поглинання  $\text{CO}_2$ , г;  $\rho_{\text{к}1}$ ,  $\rho_{\text{к}2}$  – густина кисню до і після аналізу,  $\text{г/см}^3$ ;  $V_{\text{р}1}$ ,  $V_{\text{р}2}$  – об’єм різноважок при зважуванні трубки до і після поглинання  $\text{CO}_2$ ,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{вн}1}$ ,  $V_{\text{вн}2}$  – вільний внутрішній об’єм трубки до і після поглинання  $\text{CO}_2$ ,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{пр}}$ ,  $V_{\text{погл}}$  – зовнішній об’єм поглинальної трубки і трубки-противаги,  $\text{см}^3$ .

Враховуючи точність зважування поглинальної трубки, в рівнянні 2.12 були зроблені деякі спрощення. У різниці  $(V_{\text{вн}1}\rho_{\text{к}1} - V_{\text{вн}2}\rho_{\text{к}2})$  можна знехтувати зміною об’єму кисню всередині трубки, тобто вважати, що  $V_{\text{вн}1} = V_{\text{вн}2}$ . Таке спрощення не може призвести до помилки більшої, ніж  $9 \cdot 10^{-5}$  г, навіть у випадку дуже сильної зміни зовнішніх умов ( $\Delta P = 4 \cdot 10^3$  Па,  $\Delta T = 5$  К). Крім того, оскільки різниця зовнішніх об’ємів поглинальної трубки і трубки-противаги складає лише  $1-2 \text{ см}^3$ , а зміна густини повітря ніколи не перевищує  $1 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$ , то виразом  $(\rho_{\text{п}2} - \rho_{\text{п}1})(V_{\text{пр}} - V_{\text{погл}})$  в рівнянні також можна знехтувати. Підставивши в рівняння 2.12 значення  $\rho_{\text{к}}$  і  $\rho_{\text{п}}$ , розраховані за рівнянням стану ідеального газу:

$$\rho = M \cdot P / (R \cdot T) \quad (2.13)$$

і врахувавши густину матеріалів різноважок одержуємо рівняння:

$$m_{CO_2} = 1,0006 \cdot \Delta m + 0,000052 \cdot (m_{різн1} \cdot P_1 / T_1 - m_{різн2} \cdot P_2 / T_2) + 0,02567 (P_1 T_1 - P_2 T_2) \quad (2.14)$$

Одночасно з проведенням газового аналізу на кількість  $CO_2$ , в продуктах згоряння контролювали наявність  $CO$ , під'єднуючи до системи поглинальних трубок індикаторну. Чутливість методу –  $1 \cdot 10^{-6}$  г  $CO$ . Так як кількість утвореної після спалювання сполуки  $CO$  була меншою за  $1 \cdot 10^{-4}$  г (чутливість газового аналізу), то масу оксиду вуглецю в обчисленнях не враховували.

Масу  $CO_2$  (в вакуумі), утворену при згорянні речовини, розраховували за рівнянням 2.15:

$$m = m_{CO_2} - 1,6284 \cdot m_n - 2,2862 \cdot m_{тер} + 3,6600 \cdot m_c \quad (2.15)$$

де  $m_n$ ,  $m_{тер}$ ,  $m_c$  – маса (г) бавовняної нитки, териленової ампули і сажі відповідно; 1,6284; 2,2862; 3,66 – маса  $CO_2$  (г), утвореного при згорянні 1г нитки, териленової ампули і сажі відповідно.

Враховуючи особливості конструкції калориметричної бомби, яку використовували в ході досліджень, в методику газового аналізу були внесені деякі зміни. Після видування газоподібних продуктів згоряння через систему адсорбційних трубок для повного витіснення вуглекислого газу, бомбу продували киснем протягом години. Така методика проведення газового аналізу дала нам можливість повністю уникнути втрат  $CO_2$  (в межах чутливості методу).

Надійність методу аналізу газоподібних продуктів згоряння на вміст  $CO_2$  підтверджена в серіях дослідів зі спалювання бензойної кислоти (табл. 3.1). Маса  $CO_2$ , визначена з точністю  $\pm 0,02\%$ , співпадала з величиною, розрахованою за стехіометричним рівнянням згоряння бензойної кислоти.

### **2.2.7. Методика визначення енергетичного еквіваленту калориметричної ємності**

Енергетичний еквівалент калориметричної системи визначали спалюванням стандартного зразка бензойної кислоти [87] за методикою, описаною в пункті 2.2.4. Зразок виготовлений в ВНДІ метрології (м. Санкт-Петербург). Паспортні дані зразка: марка К-1, вміст основного компоненту  $99,995 \pm 0,01\%$  мол.; енергія згоряння в стандартних умовах –  $26434,4 \pm 0,6$  Дж/г [88].

Бензойну кислоту таблетували в пресформі з нержавіючої сталі за допомогою ручного пресу. Для запалювання таблетки використовували бавовняну нитку, енергія згоряння якої становила 16704,2 Дж/г [89]. Бензойну кислоту спалювали в бомбі об'ємом 0,325дм<sup>3</sup>, заповненій киснем до тиску 30·10<sup>5</sup>Па. Маса таблетки бензойної кислоти становила приблизно 0,3 г, маса внесеної в бомбу води – 1 г. Зразок підпалювали при температурі 298,15 К. Вказані умови дещо відрізняються від стандартних, тому величину енергії згоряння бензойної кислоти в наших умовах визначали множенням стандартної величини на фактор Джесупа  $f$  [81], який розраховували за формулою:

$$f=1+10^{-6}[(P-2,941955\times 10^6)+42(m_{\text{бк}}/V-3)+30(m_{\text{в}}/V-3)-45(T-298,15)] \quad (2.16)$$

де  $P$  – початковий тиск кисню в бомбі, Па;  $m_{\text{бк}}$ ,  $m_{\text{в}}$  – маса бензойної кислоти і води, яка введена в бомбу, г;  $V$  – об'єм бомби, дм<sup>3</sup>;  $T$  – початкова температура в досліді, К.

Енергія згоряння бензойної кислоти в умовах проведення досліді виявилася рівною 26426,9 Дж/г. Кількість утвореної в досліді нітратної кислоти визначали титруванням розчину з бомби 0,1Н розчином КОН. Енергія утворення водного розчину HNO<sub>3</sub> становила 59,0 кДж/моль [85]. Кількість сажі знаходили за різницею маси платинової чашки, в якій спалювали бензойну кислоту, до і після досліді; теплота, що виділяється при допалюванні сажі складає 32,8 кДж/г [85].

Після спалювання речовини проводили кількісний аналіз газів з бомби на вміст CO<sub>2</sub> і CO. Добра відтворюваність (в межах точності вимірів) розрахованої за стехіометричним рівнянням кількості діоксиду вуглецю і кількості CO<sub>2</sub>, одержаної експериментально, свідчить про надійність системи газового аналізу. Кількість оксиду вуглецю (II) в продуктах згоряння була меншою за 1·10<sup>-6</sup>г і не враховувалася при знаходженні енергетичного еквіваленту системи.

## **2.3. Ефузійний метод Кнудсена**

Ентальпії сублімації досліджуваних сполук визначали використовуючи інтегральний ефузійний метод Кнудсена. Докладний опис різноманітних конструкцій ефузійних установок наводиться в роботах [90–94]. Ряд важливих рекомендацій при виготовленні елементів ефузійних установок можна знайти в монографіях Лебедева [95] та Баєва [96].

### **2.3.1. Теоретичне обґрунтування вибору методу дослідження**

Експериментальне визначення ентальпії пароутворення досліджуваних сполук пов'язане із значними труднощами, зумовленими досить високими молекулярними масами (більше 200 г/моль) і, як наслідок, дуже низькими тисками насиченої пари, а також високими температурами плавлення (більше 398 К) таких сполук. Методи визначення ентальпій пароутворення детально описані в роботах Суворова [97], Лебедева [95], Несмеянова [98]. Вони поділяються на прямі і непрямі. Прямі або калориметричні методи забезпечують прецизійні результати, але мають складне апаратне оформлення, вимагають досить великої кількості високоочищених речовин і не дуже придатні для дослідження сполук з низьким тиском насиченої пари. Тому для вивчення слаболетких сполук частіше використовують непрямі методи, які базуються на дослідженні температурних залежностей тиску насиченої пари.

Тому для визначення ентальпій пароутворення речовин був використаний ефузійний метод Кнудсена, для якого однією з умов одержання точних результатів є невеликі тиски пари досліджуваних речовин. Ентальпії пароутворення в методі Кнудсена розраховуються за температурною залежністю тиску насиченої пари. Останній параметр має самостійне практичне застосування при вивченні процесів термічного розкладу, оцінці втрат речовини при зберіганні її в різних умовах та при визначенні концентрації речовини в атмосфері. Крім того, ентальпія пароутворення і тиск пари тісно пов'язані з іншими фізичними властивостями і застосовуються для розрахунку теплофізичних властивостей, віріальних коефіцієнтів, параметрів речовини в критичній точці і т.д.

Розрізняють два варіанти ефузійного методу Кнудсена: диференційний та інтегральний. У диференційному варіанті вимірюють швидкість випаровування речовини  $dm/d\tau$  на базі неперервного зважування ефузійної камери. Для цього застосовують спеціальні мікроваги з чутливістю 1–5 мкг, які працюють у вакуумі [99, 100]. Перевага цього способу полягає у швидкості вимірювань. При одному завантаженні ефузійної камери за декілька годин можна повністю дослідити залежність  $P=f(T)$ , не виймаючи комірку із вакуумної системи для зважування. Ця особливість дуже важлива при дослідженні гігроскопічних, нестійких на повітрі або отруйних речовин.

З іншого боку, диференційний метод має два суттєвих недоліки. По-перше, на нитці підвісу може конденсуватися частина пари, що ефундувала з камери. По-друге, в такій системі важко визначити температуру ефузійної камери і мембрани [81].

Інтегральний варіант методу Кнудсена не має таких недоліків, і тому саме його було обрано для досліджень. В ньому визначають втрату маси речовини в результаті випаровування  $m$  або кількість речовини, що сконденсувалася в пастці за час  $\tau$ .

Метод Кнудсена базується на вимірюванні масової швидкості, з якою пара ефундує із камери через отвір у мембрані. Теоретичний аналіз ефузійного процесу в методі Кнудсена дає наступний вираз для тиску пари, який виникає в камері  $P_K$  [98]:

$$P_K = \frac{m}{KS\tau\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (2.17)$$

де  $m$  – маса речовини, що ефундувала з камери за час  $\tau$  через отвір у мембрані, площа якого  $S$ ;  $\alpha$  – коефіцієнт випаровування (конденсації), який ще також називають коефіцієнтом Ленгмюра;  $T$  – абсолютна температура;  $R$  – універсальна газова стала;  $M$  – молекулярна маса пари;  $K$  – коефіцієнт Клаузінга. Масу речовини, що випарувалася, визначали за зміною маси зразка.

На результати вимірювання тиску суттєво впливає різниця температур камери, зразка та мембрани [101]. Дуже важлива методична робота з цього приводу виконана у термохімічній лабораторії Білоруського Державного університету [102]. Проведені термометричні вимірювання стали підставою для вибору гелію теплообмінним газом, тривалості термостатування зразка, а також підтвердили, що випаровування протікає в ізотермічних умовах при температурі близькій до температури термостату.

Коефіцієнт Клаузінга враховує відбиття молекул назад у камеру з речовиною, так як речовина ефундує через короткий циліндричний канал з довжиною  $l$  і радіусом  $r$ .

Для обчислення  $K$  можна користуватися таблицями Клаузінга, або емпіричними формулами Кеннарда [103]. Для співвідношення  $l/r$  від 0 до 1,5 рівняння Кеннарда набуває вигляду:

$$K=1/(1+0.5 \cdot l/r) \quad (2.18)$$

Ще одна величина у формулі (2.17), на яку слід звернути особливу увагу – це коефіцієнт конденсації  $\alpha$ . В літературі вже давно дискутуються питання про фізичний зміст даної величини, методи її оцінки та вплив на вимірюваний тиск пари [104, 105, 106].

В загальному, цей коефіцієнт характеризує відхилення вимірюваної швидкості випаровування від обчисленої з рівноважного тиску пари. Він залежить від ряду факторів. Так, на коефіцієнт конденсації кристалічних сполук впливає стан поверхневого шару, метод обробки поверхні випаровування, розміри кристалів, чистота поверхні випаровування (наявність оксидних плівок). Коефіцієнт  $\alpha$  може змінюватися при випаровуванні з різних граней монокристалу; його необхідно враховувати, якщо випаровування супроводжується зміною геометрії і маси кристалів. Крім того, на величину  $\alpha$  впливають коливання і невизначеність температури поверхні випаровування, присутність у паровій фазі залишкових газів, поверхнева дифузія.

В даний час не існує прямих методів для визначення  $\alpha$ . Для оцінки даної величини запропоновано ряд непрямих методів, але значення  $\alpha$ , розраховані цими методами, сильно відрізняються. Тому, щоб вирішити питання про надійні методи оцінки  $\alpha$  для рідких і кристалічних органічних сполук необхідні подальші дослідження і нагромадження експериментального матеріалу. З іншого боку, автори оглядових робіт [107, 108], вважають, що  $\alpha$  для 99% речовин приблизно рівний 1. Враховуючи все сказане вище, для подальших розрахунків  $P_K$  приймемо  $\alpha = 1$ .

### 2.3.2. Конструктивні особливості інтегрального ефузійного методу Кнудсена

Головний елемент експериментальної установки – ефузійна камера (рис. 2.5).

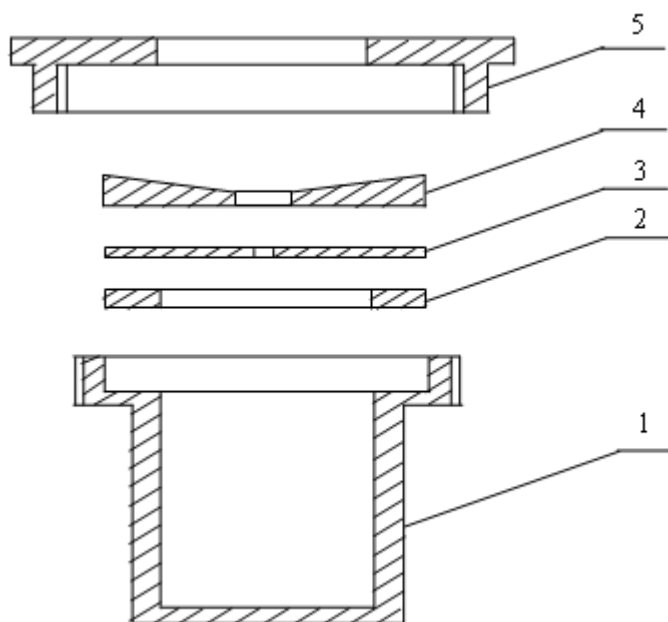


Рис. 2.5 Ефузійна камера

Це стакан **1** з нержавіючої сталі 1Х18Н9Т діаметром 10 мм і висотою 20 мм, товщина стінок – 1 мм. Матеріал камери характеризується достатньо високим коефіцієнтом теплопровідності, але не реагує з об'єктами дослідження ні в конденсованому, ні в пароподібному стані, а також не каталізує розклад сполук при підвищених температурах (на відміну від міді та срібла). Тобто, він відповідає всім необхідним вимогам. Камеру герметизували за допомогою тefлонової прокладки **2**, нікелевої мембрани **3**, шайби **4** та накидної гайки **5**.



насосів при відкриванні вентиля **2**, після цього система заповнювалася з ємності з гелієм **3** до тиску 100 кПа і ізолювалася зажимом **8**. Далі мідний блок занурювали у термостат **4** з підйомним механізмом, температуру в якому регулювали за допомогою регулятора температури РТ-049-А **5** та вимірювали термоперетворювачами опору **6**.

Після досягнення зразком температури термостату, в коло нагрівальної системи включали трансформатор напруги **7** і зменшували вхідну напругу з 220 до 127 В, що дозволило знизити коливання температури під час досліду. Після цього зразок термостатували ще 60 хвилин. По закінченні цього часу систему вакуумували за допомогою форвакуумного насосу **9** і дифузійного масляного насосу **10**. Залишковий тиск у системі вимірювали манометричними лампами **11** і фіксували вакууметром **12**. Він не перевищував 0.01 Па.

Наприкінці кожного досліду простір, в якому знаходилася ефузійна камера, ізолювали від вакуумної системи і заповнювали інертним газом до тиску 100 кПа. Після цього мідний блок виймали з термостату і охолоджували до кімнатної температури. Так як маса ефузійної камери після вилучення з вакуумної системи зростала за рахунок адсорбції повітря, то камеру з метою стабілізації витримували 15–20 хв при кімнатних умовах. Далі камеру зважували на аналітичних вагах ВЛР-200 з похибкою, яка не перевищувала  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  г. На основі отриманих даних визначали кількість речовини, що ефундувала під час досліду.

Спочатку проводили серію попередніх дослідів, мета яких полягала в ліквідації адсорбованої вологи та летких домішок і в формуванні “природної” шорсткості поверхні зразка. Серія попередніх дослідів, які проводилися при однаковій температурі, закінчувалася, коли швидкість випаровування  $m/\tau$  ставала практично постійною і відтворювалася в межах 1%.

#### **2.3.4. Калібрування мембран, використаних для досліджень**

Надійність роботи ефузійної установки перевіряли, досліджуючи тиск насиченої пари бензойної кислоти в інтервалі температур 313–348К. Для вимірювань використовували еталонну бензойну кислоту марки К-1, чистота якої сягала 99,995%.

Наявність отвору в ефузійній камері перешкоджає встановленню рівноваги між парою та речовиною в конденсованій фазі. Тому тиск в камері  $P_K$  залежить від площі ефузійного отвору  $S$ . Для визначення тиску насиченої (рівноважної) пари  $P$  Лебедев [95] рекомендує вимірювати  $P_K$ , використовуючи мембрани з різними  $S$ , і отримані результати екстраполювати на “нульову” площу ефузійного отвору. Дослідження проводились на двох наборах по три мембрани в кожному і одній додатковій мембрані діаметром 0,56мм. Характеристики мембран подані у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

### Характеристики використаних мембран

Параметр	Перший набір мембран			Другий набір мембран			0,56мм
	Перша	Друга	Третя	Перша	Друга	Третя	
d, мм	0,45	0,475	0,375	2,05	2,10	2,05	0,56
l, мм	0,09						0,05
$K \cdot S, \text{ м}^2$	$1,325 \cdot 10^{-7}$	$1,489 \cdot 10^{-7}$	$0,89 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$3,32 \cdot 10^{-6}$	$3,16 \cdot 10^{-6}$	$7,18 \cdot 10^{-8}$
$P/P_K$	1,56	1,92	1,2	4,72	4,81	4,74	1,14

### 2.3.5. Визначення ефективного часу ефузії

Вакуумна система забезпечувала досягнення розрідження 0,1 Па за  $20 \pm 15$ с. Але випаровування зразка в системі починалося від моменту відкриття крану і початку відкачування гелію з системи. Тому виникла необхідність введення поправки на зменшення маси  $\Delta m_1$  у нестационарному режимі пароутворення:

$$\Delta m = \Delta m_1 + \Delta m_2 \quad (2.19)$$

де  $\Delta m_1$  – втрата маси під час поступового відкачування гелію з системи;  $\Delta m_2$  – втрата маси після досягнення розрідження 0,1 Па.

Тривалість нестационарного періоду, за який втрачається маса  $\Delta m_1$ , можна виразити через коефіцієнт ефективності нестационарного режиму  $K$ . Величину  $K$  визначали в дослідах з бензойною кислотою. Значення  $K$  множили на час

нестационарного періоду, що вимірювався секундоміром з похибкою, котра не перевищувала 0.5с.

Для визначення  $K$  проводилися дві серії із десяти спеціальних дослідів при максимальній для даного зразка температурі. Через певний час  $\tau$  відкачку припиняли, а ефузійну камеру заповнювали гелієм. З двох серій дослідів, проведених при одній температурі, але різних значеннях  $\tau$ , визначали відповідні втрати маси для кожної серії. На основі цих даних складали систему з двох рівнянь з двома невідомими:

$$\begin{cases} V \cdot (K \cdot \tau_x + n_1 \tau_1) = \Delta m_1 \\ V \cdot (K \cdot \tau_x + n_2 \tau_2) = \Delta m_2 \end{cases} \quad (2.20)$$

де  $V$  – швидкість випаровування речовини;  $n_1$  і  $n_2$  – кількість дослідів у першій та другій серіях, відповідно;  $\tau_1$  і  $\tau_2$  – тривалість стаціонарного періоду в досліді;  $\tau_{x1}$  і  $\tau_{x2}$  – сума тривалостей нестационарних періодів у серії дослідів.

Результати визначення ефективного часу ефузії для бензойної кислоти представлені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

### Результати визначення ефективного часу ефузії для бензойної кислоти

Перша серія дослідів		Друга серія дослідів	
Час нестационарного періоду, с	Час стаціонарного періоду, с	Час нестационарного періоду, с	Час стаціонарного періоду, с
31	60	35	120
35	60	28	120
28	60	40	120
25	60	34	120
30	60	29	120
34	60	38	120
32	60	35	120
24	60	31	120
39	60	34	120
35	60	28	120
Загальна втрата маси, г			
0,01335		0,02335	

Для бензойної кислоти величина  $K$ , отримана із системи рівнянь (2.21)

$$\begin{cases} V \cdot (K \cdot 313 + 10 \cdot 60) = 0,01335 \\ V \cdot (K \cdot 332 + 10 \cdot 120) = 0,02335 \end{cases} \quad (2.21)$$

складає 0.7. Час нестационарного періоду в дослідах множили на цей коефіцієнт та додавали до тривалості досліду.

## 2.4. Дериватографічні дослідження

### 2.4.1. Методика проведення дериватографічних досліджень

Ще один непрямий метод, який дозволяє оцінити величини ентальпій фазових переходів є дериватографічний метод аналізу. Термічний аналіз базується на фіксації зміни теплового ефекту досліджуваної речовини під час поетапної зміни температури. Дериватографічний метод поєднує ДТА та ТГ аналіз, отже дозволяє одночасно оцінювати термічну стабільність та теплові ефекти які відбуваються у сполуці.

Дослідження проводили на дериватографі 1500 D системи Paulik- Paulik- Erday [109]. Принципова схема дериватографа представлена на рис.2.7.

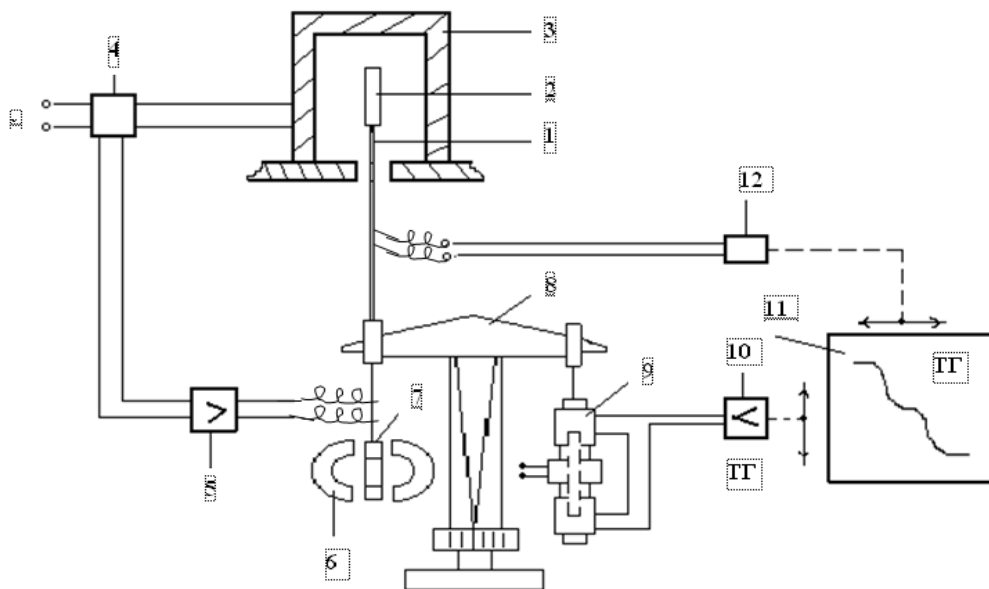


Рис. . Принципова схема дериватографа

Рис. 2.7. Схема дериватографа.

Досліджувана речовина розміщується в кварцевому тиглі 2. Тигель 2 встановлений на одному з плечей керамічної трубки-тримача 1, всередині якої знаходяться кінці однієї з гілок комбінованої (диференційної) терморпарі. На

іншому плечі керамічної трубки **1** розміщується кварцевий тигель з еталонною речовиною. Сигнал комбінованої термопари каналу ДТА подається на реєструючий пристрій **11**. Керамічна трубка-тримач **1** закріплена на одному кінці коромисла аналітичних ваг **8**. Піч **3** за допомогою регулятора **4** піднімає температуру з рівномірною швидкістю. По мірі зміни маси котушка індуктивності **7**, яка прикріплена до плеча ваг **8**, починає повільно рухатися в магнітному полі постійних магнітів **6**, які її оточують. Величина напруги, що індукується в котушці **7**, пропорційна швидкості зміни маси. Струм, який виникає в котушці **7**, фіксується і сигнал перетворювача записується у вигляді диференційної кривої зміни маси досліджуваної речовини. Одночасно відбувається запис кривої втрати маси – термогравіметричної кривої (ТГ). Крива нагрівання (Т) записується за допомогою простої термопари, розташованої безпосередньо біля зразка.

Як і в будь-якому іншому методі вимірювання, в термогравіметрії існує багато факторів, які впливають на характер, відтворюванність і точність результатів експерименту. Фактори, які можуть впливати на характер кривої ТГ зразка можна розділити на дві основні групи [110]. 1) Фактори, пов'язані з вимірювальним приладом (термовагами): а) швидкість нагріву пічки, б) атмосфера пічки, в) форма тримача зразка, г) чутливість записуючого пристрою; 2) фактори, пов'язані з характеристиками зразка: а) маса зразка і розчинність у зразку газів, які виділяються в ньому при нагріванні, б) теплопровідність, в) теплота реакції. Для усунення впливу факторів, пов'язаних з вимірювальним пристроєм, всі досліди проводили в однакових умовах.

Аналізи проводили в динамічному режимі: швидкість нагрівання - 2.5 град/хв, маса наважки – 200 мг, еталон – порожній корундовий тигель, чутливість за шкалою ТГ до 200 мг, нагрівання зразків проводили до 250 °С, чутливість за шкалою ДТА – 100 мкВ. Швидкість зростання температури обрана мінімальною. Для того, щоб перевірити відтворюванність результатів, дослідження проводили двічі. Криві ТГ в паралельних дослідах співпадали.

#### **2.4.2. Калібрування дериватографічної установки**

У дериватографі температура зразка, яка фіксується термопарою,

відрізняється від дійсної температури досліджуваної речовини. Тому виникає потреба у встановленні кореляції між температурою, яку визначає прилад та істиною температурою зразка. З цією метою проводять калібрування приладу з використанням чистих речовин, для яких відомі значення температури плавлення ( $T_{fus}$ ). До таких речовин належать: чисті метали та їх солі; сплави з відомим вмістом компонентів; органічні речовини.

Калібрування дериватографічної установки за температурою було проведено з використанням бензойної кислоти марки К-1 ( $T_{fus} = 395,55$  К), біфенілу ( $T_{fus} = 342,15$  К),  $\text{AgNO}_3$  ( $T_{fus} = 485,5$  К) та адипінової кислоти ( $T_{fus} = 425,55$  К).

$$T_{fus} (\text{K}) = 1,063 \cdot T_{start\ fus} (^{\circ}\text{C}) + 277,546 \quad (2.22)$$

де  $T_{fus}$  – довідникова температура плавлення речовин,  $T_{start\ fus}$  – температура плавлення речовин, визначена на даному дериватографі.

Для розрахунку  $\Delta_{fus}H$  використовували універсальне рівняння Шпейля та Волда (2.23).

$$\Delta H = \frac{K \cdot S}{m} \quad (2.23)$$

де:  $m$  – наважка речовини (г),  $K$  – коефіцієнт теплообміну (Дж/(К·с)),  $S$  – площа піку кривої ДТА.

Для визначення величини  $K$  проводили ряд дериватографічних досліджень еталонних взірців за вибраних умов, які були постійними від досліду до досліду. Більшість використаних еталонних речовин втрачають масу під час досліду. Тому було важливо враховувати втрату маси зразка, пов'язану з переходом частини речовини в газову фазу при процесі пароутворення доданим тепловим ефектом. Тому рівняння (2.23), з врахуванням поправки на втрату маси взірця та теплоту випаровування ( $\Delta_{vap}H$ ) набуло вигляду:

$$K \cdot S = q_{fus} + q_{vap} = m_o \cdot \Delta_{fus}H + \Delta m_{vap} \cdot \Delta_{vap}H \quad (2.24)$$

де:  $q_{fus}$  і  $q_{vap}$  – кількість теплоти (Дж), яка поглинається при плавленні та випаровуванні зразка відповідно;  $m_o$  – маса зразка (г), на той час коли зразок починає плавитися;  $\Delta m_{vap}$  – втрата маси зразка (маса пари, г) за період, який враховували при визначенні площі піка  $S$  (К·с) під кривою ДТА;  $\Delta_{fus}H$  і  $\Delta_{vap}H$  –

питомі ентальпії плавлення і випаровування речовини (Дж/г) при температурі плавлення;  $K$  - коефіцієнт теплопередачі, який встановлює відповідність між тепловим ефектом процесу та відгуком у вигляді площі піку під кривою ДТА (Дж/К·с).

Рівняння (2.24) використовували, у випадку встановлення коефіцієнту теплопередачі дериватографічної комірки та визначення ентальпії плавлення досліджуваних зразків.

Для визначення коефіцієнта теплопередачі  $K$  використовували дериватографічні дослідження з використанням тих самих еталонних речовин, що і при калібруванні дериватографічної установки за температурою. Серед обраного ряду речовин присутні сполуки котрі під час процесу плавлення втрачають масу (біфеніл, адипінова та бензойна кислоти), а також речовина для якої втрата маси відсутня –  $\text{AgNO}_3$ . Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності описана поліномом другого ступеня наведена у рівнянні (2.25) [111]:

$$K \cdot 10^2 = 3,668 - 1,128 \cdot 10^{-2} T + 2,723 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (2.25)$$

Визначення коефіцієнта теплопередачі  $K$  та калібрування установки було здійснено аспіранткою кафедри фізичної та колоїдної хімії Прокоп Р.Т.

### **2.4.3. Методика визначення ентальпій випаровування за даними термогравіметричного методу аналізу**

Величину ентальпії пароутворення  $\Delta_{vap}H$  яку необхідно враховувати при визначенні ентальпій плавлення  $\Delta_{fus}H$  сполук, визначали за методикою запропонованою у [112], згідно з якою, величину  $\Delta_{vap}H$  розраховували за температурною залежністю швидкості випаровування ( $V = \Delta m / \Delta \tau$ , де  $\Delta m$  – втрата маси;  $\tau$  – час), яку аналізували в координатах рівняння Ареніуса  $\ln V = A - B/T$ , де  $B = E_a/R$ , де  $E_a$  – енергія активації конденсації пари. Зважаючи, що конденсація пари у присутності рідкої фази це безактиваційний процес, ентальпія активації даного процесу дорівнює ентальпії випаровування речовини (рівняння 2.26).

$$E_a + RT_m = \Delta_{vap}H \quad (2.26)$$

де:  $T_m$  – середня температура інтервалу в якому визначали  $\Delta_{vap}H$ .

## 2.5. Дослідження розчинності сполук

Більшість хімічних реакцій в хімічній та фармацевтичній промисловості проводять в середовищі розчинників. Під час розчинення між компонентами відбуваються взаємодії, знання природи і енергій яких дозволить оптимізувати процеси синтезу, очистки та переробки речовин [113].

Розчинення речовин проводили в тригорлій колбі оснащій термометром і мішалкою. Постійну температуру досліду ( $\pm 0,1^\circ$ ) досягали за допомогою водяного термостата ТБ-110. Швидкість перемішування (50 об/хв) була мінімальною, при якій вся тверда фаза перебувала в завислому стані. Перед початком досліджень речовину заливали розчинником і витримували 48 годин при кімнатній температурі. Час розчинення при перемішуванні становив 45 хвилин. Якщо в процесі розчинення досліджених речовин утворювалася суспензія, відбір проб здійснювали після повного осадження. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення температури, так і її пониження. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджувала досягнення стану, близького до рівноважного. Масу насичених розчинів визначали за різницею мас бюксів до і після відбору проб на вагах ВЛР-200 з точністю  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  г. Потім бюкси поміщали в сушильну шафу, де випаровували розчинник при температурі 323-333 К до постійної маси. Масу сухого залишку визначали за різницею мас бюкса з сухою речовиною та до відбору проби.

### РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОХІДНИХ ОКСИМУ ФУРФУРОЛУ, ФУРАНАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇХ РОЗЧИНІВ

#### 3.1. Результати калориметричного визначення стандартних ентальпій згоряння та утворення досліджених сполук.

*Результати визначення енергетичних еквівалентів калориметричних систем*

Енергетичний еквівалент калориметричної системи  $W$  розраховували за формулою:

$$W = \frac{(-\Delta U_{\text{бк}}) \times m_{\text{бк}} + q_{\text{н}} + q_{\text{к}} - q_{\text{с}}}{\Delta T} \quad (3.1)$$

де  $q_{\text{н}}$ ,  $q_{\text{к}}$ ,  $q_{\text{с}}$  – кількість енергії, яка виділяється при згорянні бавовняної нитки, утворенні розчину нітратної кислоти та догоранні утвореної сажі, відповідно, Дж;  $\Delta U_{\text{бк}}$  – стандартна енергія згоряння еталонної бензойної кислоти ( $26434,4 \pm 0,6$  Дж/г),

$m_{\text{бк}}$  – маса таблетки бензойної кислоти,

$\Delta T$  – істинне зростання температури під час досліду.

Для досліджень користувались двома різними калориметричними посудинами. Результати експериментального визначення енергетичних еквівалентів наведені в табл. 3.1. Прийняті позначення (крім зазначених вище):  $m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$  – відношення кількості  $\text{CO}_2$ , знайденої експериментально за допомогою газового аналізу, до кількості  $\text{CO}_2$ , розрахованої за стехіометричним рівнянням реакції згоряння.

**Результати експериментального визначення енергетичних еквівалентів  
калориметричних систем**

$m_{\text{бк}}, \text{Г}$	$\Delta T, \text{В}$	$q_{\text{н}}, \text{Дж}$	$q_{\text{к}}, \text{Дж}$	$q_{\text{с}}, \text{Дж}$	$W, \text{Дж/К}$	$m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$
Посудина №1493						
0,38137	0,665732	124,3	13,0	32,3	15298	0,9998
0,2743	0,479807	118,4	6,5	26,2	15306	0,9999
0,345955	0,604617	145,2	1,8	17,2	15304	1,0000
0,359845	0,629209	135,1	8,3	26,4	15307	0,9996
0,43408	0,756796	119,5	10,6	29,5	15309	0,9995
0,30235	0,527847	92,5	7,1	21,0	15295	0,9995
$W_c = 15303 \pm 6 \text{ Дж/В}$						
Посудина №1488						
0,292925	0,525390	107,7	7,7	22,0	14916	0,9995
0,25133	0,450886	97,9	7,1	30,0	14901	1,0000
0,262235	0,471284	96,9	8,3	18,4	14893	0,9995
0,25271	0,453664	91,6	8,9	25,3	14891	0,9994
0,197455	0,355699	91,0	4,1	16,6	14895	0,9996
0,26698	0,478479	90,8	7,7	21,1	14911	0,9997
$W_c = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$						

Для перевірки надійності роботи установки були проведені досліди зі спалювання вторинних еталонів – біфенілу та саліцилової кислоти. Результати дослідів з визначення енергії згоряння цих сполук наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

## Результати дослідів зі спалювання вторинних еталонів

$m_{\text{реч}}, \text{Г}$	$\Delta T, \text{В}$	$q_{\text{н}}, \text{Дж}$	$q_{\text{к}}, \text{Дж}$	$q_{\text{с}}, \text{Дж}$	$\Delta U_{\text{В}}, \text{Дж/Г}$	$m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$
Біфеніл						
0,256070	0,684513	90,62	14,16	18,70	40571	0,9997
0,242965	0,646277	88,62	11,21	17,38	40366	1,0000
0,261780	0,698715	91,17	12,18	19,02	40523	0,9998
$\Delta U_{\text{В ср}} = 40487 \text{ Дж/Г}, W=14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$						
Саліцилова кислота						
0,169920	0,249603	89,37	4,13	9,68	21986	0,9999
0,252335	0,367167	95,21	4,72	13,12	21923	0,9995
0,231275	0,334917	97,22	5,19	11,80	21769	0,9998
$\Delta U_{\text{В ср}} = 21893 \text{ Дж/Г}, W=14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$						

Аналогічно, як для досліджених речовин, були розраховані  $\Delta_C U^o$ ,  $\Delta_C H^o$  та  $\Delta_f H^o$  (298,15 К). Розраховані величини та їхні літературні аналоги наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

## Розрахунок ентальпій згоряння та утворення вторинних еталонів (кДж/моль)

$\Delta U_{\text{В}}$	$\Delta_C U^o$	$\Delta_C H^o$		$\Delta$	$\Delta_f H^o$ (298,15 К)		$\Delta$
		Експ.	Літ.		Експ.	Літ.	
Біфеніл							
-6243,4	-6247,1	-6253,3	-6250,0	3,3	102,1	98,2	3,9
Саліцилова кислота							
-3023,8	-3026,6	-3026,6	-3025,0	1,6	-585,4	-592,1	6,7

Відмінність одержаних величин від опублікованих раніше в межах похибки вимірювання свідчить про надійність роботи установки для визначення ентальпій спалювання речовин.

*Результати визначення стандартних енергій, ентальпій  
згоряння і утворення досліджених сполук*

Енергію згоряння  $\Delta U$  речовин визначали за методикою, описаною в пункті 2.2.4. Спалювання фурил-2-оксиму та його похідних також проводили з використанням териленових ампул. Величину  $\Delta U$  розраховували за рівнянням:

$$\Delta U = \frac{W \times \Delta T - q_n - q_k - q_{тер} + q_c}{m_{реч}} \quad (3.2)$$

де  $q_{тер}$  – теплота, яка виділилась при згорянні териленової ампули,  $m_{реч}$  – маса таблетки речовини.

Приклад результатів спалювання для фурил-2-оксиму наведені у таблиці 3.4. Експериментальні дані визначення енергій згоряння інших досліджених сполук наведені в табл. Б.2 додатку Б.

*Таблиця 3.4*

**Результати визначення енергій згоряння фурил-2-оксиму**

$m_{реч}, \text{Г}$	$\Delta T, \text{В}$	$q_n, \text{Дж}$	$q_k, \text{Дж}$	$q_c, \text{Дж}$	$q_{тер}, \text{Дж}$	$\Delta U_B, \text{Дж/Г}$	$m_{екс}/m_{теор}$
0,180145	0,280172	110,0	8,9	22,5	-	23265	0,9995
0,233235	0,419624	102,2	12,4	27,2	905,8	23274	1,0000
0,256695	0,460269	117,2	14,2	27,6	966,4	23270	0,9998
0,312115	0,545778	97,4	23,6	32,6	994,8	23289	0,9994
0,241565	0,434401	107,2	13,3	30,3	933,8	23280	0,9998
0,189915	0,357005	111,3	10,2	28,5	951,3	23268	0,9997
0,214450	0,394957	95,6	12,5	25,9	970,5	23275	0,9999
$\Delta U_{сер} = -23274,4 \pm 7,5 \text{ Дж/Г}, W = 15303 \pm 6 \text{ Дж/В}$							

Величина  $\Delta U_B$ , отримана в результаті експерименту, відноситься до ізотермічної реакції згоряння речовин в умовах бомби ( $\Delta U_B = \Delta U_{сер} \cdot M$ , де  $M$  – молекулярна маса сполуки, кг/моль). Зміну енергії реакції згоряння сполук в стандартних умовах ( $\Delta_C U^o$ ) визначали за формулою:

$$\Delta_C U^o = \Delta U_B + \pi \quad (3.3)$$

де  $\Delta U_B$  – середнє значення зміни внутрішньої енергії при згорянні сполук в умовах калориметричного досліду, кДж/моль;  $\pi$  – поправка Уошберна в кДж/моль, розрахована за рекомендаціями [84].

Стандартну ентальпію згоряння речовин знаходили, враховуючи поправку на роботу розширення:

$$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})} = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT \quad (3.4)$$

де  $\Delta n$  – зміна кількості молів газоподібних сполук, розрахована за стехіометричним рівнянням реакції горіння сполук (3.5):



Стандартні ентальпії утворення речовин у конденсованому стані визначали за рівнянням:

$$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})} = a \Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})} CO_{2(g)} + b/2 \Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})} H_{2O(l)} - \Delta_c H^\circ_{(298,15\text{K})} C_a H_b O_c N_d (тв) \quad (3.6)$$

використовуючи рекомендовані довідникові величини:  $\Delta_f H^\circ_{(CO_2, 298,15\text{K}; g)} = -393,512 \pm 0,045$  кДж/моль [114],  $\Delta_f H^\circ_{(H_2O, 298,15\text{K}; p.)} = -285,830 \pm 0,040$  кДж/моль [114].

Результати визначення енергій  $\Delta_c U^\circ$ , ентальпій  $\Delta_c H^\circ$  згоряння та утворення  $\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})}$  досліджених сполук в твердому стані (кДж/моль) наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

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

$\Delta U_B$	$\Delta_c U^\circ$	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ_{(298,15\text{K})}$ (тв)
Фурил-2-оксим			
-2585,8±0,8	-2587,7±0,8	-2587,1±0,8	-95,1±0,8
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим			
-5455,4±4,8	-5459,8±4,8	-5457,3±4,8	-14,6±4,8
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим			
-5419,9±4,9	-5424,3±4,9	-5421,8±4,9	-50,1±4,9
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим			
-5412,0±5,3	-5416,4±5,3	-5413,9±5,3	-58,0±5,3

$\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енова кислота			
-3189,7±1,8	-3192,5 ±1,8	-3192,5±1,8	-419,6±1,8
$\beta$ -(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота			
-5989,8±11,5	-5995,1±11,5	-5993,3±11,5	-408,6±11,5
$\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота			
-5970,3±9,6	-5975,7±9,6	-5973,8±9,6	-428,1±9,6
$\beta$ -(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота			
-5967,1±6,8	-5972,5±6,8	-5970,6±6,8	-431,3±6,8

Хороша повнота згоряння речовин (99,90 – 100,00 %) свідчить про правильність вибору методики для калориметричних досліджень і підтверджує надійність та достовірність отриманих результатів. Відносна похибка визначення стандартних енергій згоряння досліджених речовин не перевищує 0.2%. Такий результат можна вважати прийнятним, зважаючи на складну будову даних сполук і особливості процесів їх горіння.

### **3.2. Визначення температурних залежностей тиску насиченої пари досліджуваних речовин методом Кнудсена**

*Результати калібрування мембран, використаних для досліджень*

Результати експериментального визначення ентальпії сублімації бензойної кислоти за методикою, описаною в п. 2.3.4 для використаних мембран наведені в табл. 3.6, 3.7 та 3.7.

Таблиця 3.6

**Результати визначення ентальпії сублимації бензойної  
кислоти з використанням першого набору мембран**

№	Т, К	τ, с	Перша мембрана		Друга мембрана		Третя мембрана	
			Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па
1	324,4	3638	0,00150	1,808	0,00130	1,716	0,00130	1,794
2	326,6	3629	0,00185	2,243	0,00165	2,191	0,00170	2,360
3	329,6	3636	0,00270	3,283	0,00250	3,328	0,00230	3,201
4	332,5	1834	0,00175	4,237	0,00170	4,506	0,00135	3,741
5	336,3	1831	0,00230	5,609	0,00200	5,341	0,00205	5,723
6	342,4	1829	0,00390	9,608	0,00365	9,845	0,00350	9,869
7	354,1	1834	0,01230	30,73	0,01150	31,46	0,01045	29,88

Таблиця 3.7

**Результати визначення ентальпії сублимації бензойної  
кислоти з використанням другого набору мембран**

№	Т, К	τ, с	Перша мембрана		Друга мембрана		Третя мембрана	
			Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па
1	347	1818	0,04810	15,22	0,05095	15,64	0,04680	14,87
2	350,4	1813	0,06860	21,87	-	-	-	-
3	332,7	1813	0,01435	4,459	0,01365	4,114	0,01485	4,633
4	332,5	1814	0,01355	4,206	0,01330	4,006	0,01455	4,536
5	343,6	1837	0,04530	14,12	0,04220	12,76	0,04565	14,29
6	346,0	1819	0,05015	15,84	0,04920	15,07	0,04860	15,41
7	345,7	1830	0,04460	13,99	0,04510	13,73	0,04450	14,02
8	348,0	1830	0,06205	19,53	0,05855	17,88	0,06350	20,08

**Результати визначення ентальпії сублімації бензойної кислоти з використанням мембрани діаметром 0.56мм**

№	T, К	$\tau$ , с	$\Delta m$ , г	P, Па	№	T, К	$\tau$ , с	$\Delta m$ , г	P, Па
1	353,5	2426	0,03840	27,80	10	343,2	2418	0,01505	10,77
2	353,6	2414	0,03470	25,25	11	333,2	2422	0,00590	4,154
3	352,9	2422	0,03795	27,50	12	333,5	2415	0,00625	4,415
4	353,0	2424	0,03520	25,49	13	332,8	2426	0,00530	3,723
5	353,3	2415	0,03490	25,38	14	333,0	2417	0,00575	4,056
6	343,2	2415	0,01570	11,25	15	323,4	3617	0,00325	1,510
7	343,4	2417	0,01565	11,21	16	322,9	3630	0,00265	1,226
8	343,1	2423	0,01410	10,07	17	322,7	3616	0,00280	1,300
9	343,1	2416	0,01540	11,03	18	322,7	3614	0,00335	1,556

Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари бензойної кислоти були опрацьовані методом найменших квадратів та апроксимовані у вигляді лінійних рівнянь:

$\ln P(\text{Па}) = (33,87 \pm 0,97) - (10795 \pm 330)/T$ ; коефіцієнт кореляції  $\rho = 0,9959$  для першого набору мембран;

$\ln P(\text{Па}) = (33,7 \pm 1,8) - (10727 \pm 619)/T$ ; коефіцієнт кореляції  $\rho = 0,9849$  для другого набору мембран;

$\ln P(\text{Па}) = (34,57 \pm 0,96) - (11052 \pm 326)/T$ ; коефіцієнт кореляції  $\rho = 0,9969$  для мембрани діаметром 0,56 мм.

Ентальпія сублімації бензойної кислоти, розрахована з рівнянь, становить  $89,8 \pm 2,7$  кДж/моль ( $T_{\text{сер}} = 335$  К) для першого набору мембран;  $89,2 \pm 5,1$  кДж/моль ( $T_{\text{сер}} = 343$  К) для другого набору та  $91,9 \pm 2,7$  кДж/моль ( $T_{\text{сер}} = 338$  К) і цілком узгоджується із рекомендованим значенням  $90,1 \pm 0,6$  кДж/моль ( $T_{\text{сер}} = 353$  К) [115]. Співпадіння ентальпій сублімації в межах точності їх визначення з рекомендованими величинами свідчить про відсутність систематичних похибок

сконструйованої експериментальної установки і придатність її для визначення температурних залежностей тиску насиченої пари та ентальпій сублімації.

*Результати дослідження температурних залежностей тисків насиченої пари  
сполук*

Застосування узагальненого виразу першого і другого законів термодинаміки до гетерогенної рівноваги між конденсованою фазою і її паром в ізобарно-ізотермічних умовах приводить до рівняння Клапейрона, яке пов'язує ентальпію пароутворення  $\Delta_{sub}H$  з тиском пари  $P$  і температурою  $T$ . У випадку однокомпонентної системи співвідношення Клапейрона-Клаузіуса має вигляд:

$$dP/dT = \Delta_{sub}H/(T\Delta V) \quad (3.7)$$

де  $\Delta V$  – різниця молярних об'ємів пари і конденсованої фази.

Із врахуванням коефіцієнтів стискання газу і конденсованої фази, різниця між якими позначена  $\Delta F$ , рівняння Клапейрона-Клаузіуса можна звести до вигляду:

$$d\ln P/d(1/T) = -\Delta_{sub}H/(K\Delta F) \quad (3.8)$$

Величина  $\Delta F$  включає поправки на об'єм конденсованої фази і неідеальність парової фази. Якщо припустити, що в певному інтервалі температур  $\Delta_{sub}H$  не залежить від температури ( $\Delta_{sub}H/\Delta F = \text{const}$ ), то дістанемо рівняння:

$$\ln P = A + B/T \quad (3.9)$$

де  $A = \Delta_{sub}S/R + \ln P^0$ ,  $B = \Delta_{sub}H/R$ ,  $P^0 = 100$  кПа.

Зазвичай, залежність тиску пари від зворотної температури часто є лінійною, але в загальному випадку крива залежності  $\ln P = f(1/T)$  має S- подібну форму, зумовлену зміною  $\Delta_{sub}H/\Delta F$  з температурою. Математичні вирази для залежності  $\ln P$  від  $1/T$  реальних сполук в широкому інтервалі температур повинні враховувати цю форму. Найточніші з них мають складну алгебраїчну форму.

Але, оскільки, діапазон ефузійних вимірювань досить вузький (не більше 35К), а тиск насиченої пари досліджуваних сполук і бензойної кислоти на декілька порядків нижчий за атмосферний, то залежність  $\ln P = f(1/T)$  можна вважати лінійною. В монографії Суворова [97], показано, що за згаданих вище умов припущення ідеальності пари і нехтування об'ємом конденсованої фази

навіть в найнесприятливіших випадках (леткі речовини з великою молекулярною масою) можуть призвести до помилок у визначенні тиску пари, які не перевищать 0,5–2%.

Тому результати ефузійних досліджень були опрацьовані за методом найменших квадратів та апроксимовані у вигляді рівняння  $\ln P = A + B/T$ , за яким визначалися ентальпія та ентропія сублимації об'єктів, середня в дослідженому інтервалі температур  $\Delta T$ .

Результати ефузійних досліджень сполук показані в таблицях В.1 і В.2 додатку В. Приклад одержаної температурної залежності тиску насиченої пари для  $\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енової кислоти (МК), а також дані в координатах лінійної форми рівняння Клапейрона-Клаузіуса (рівн. 3.9) показані на рисунках 3.1 та 3.2.

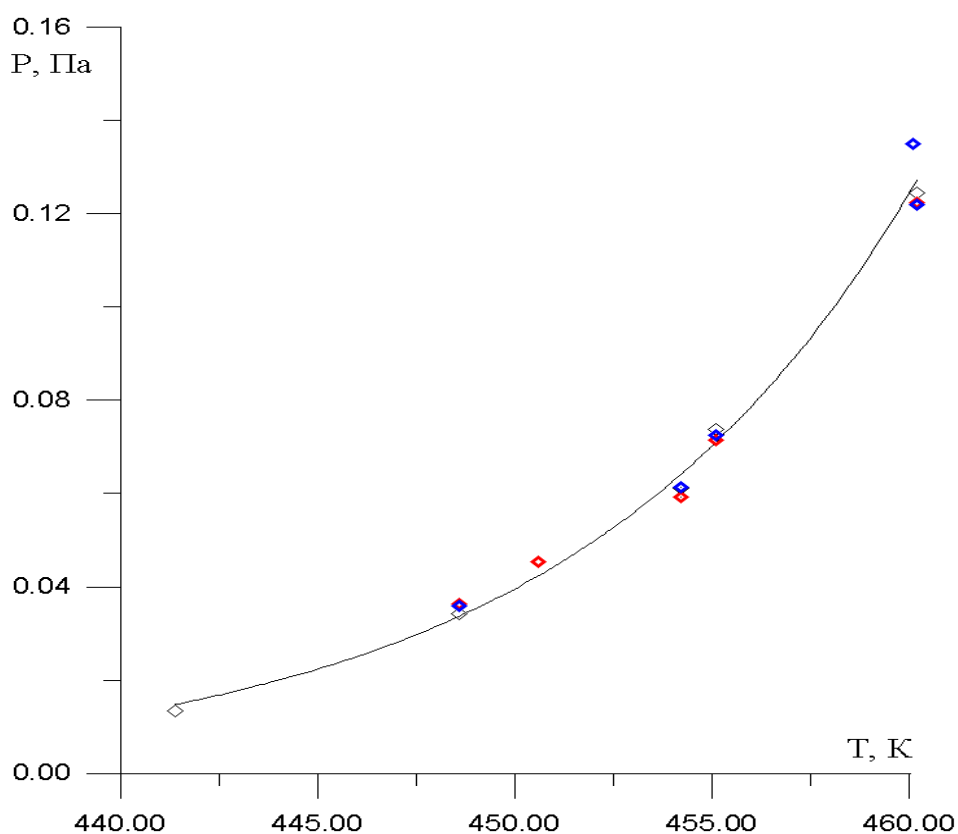


Рис. 3.1. Температурна залежність тиску насиченої пари  $\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енової кислоти (МК)

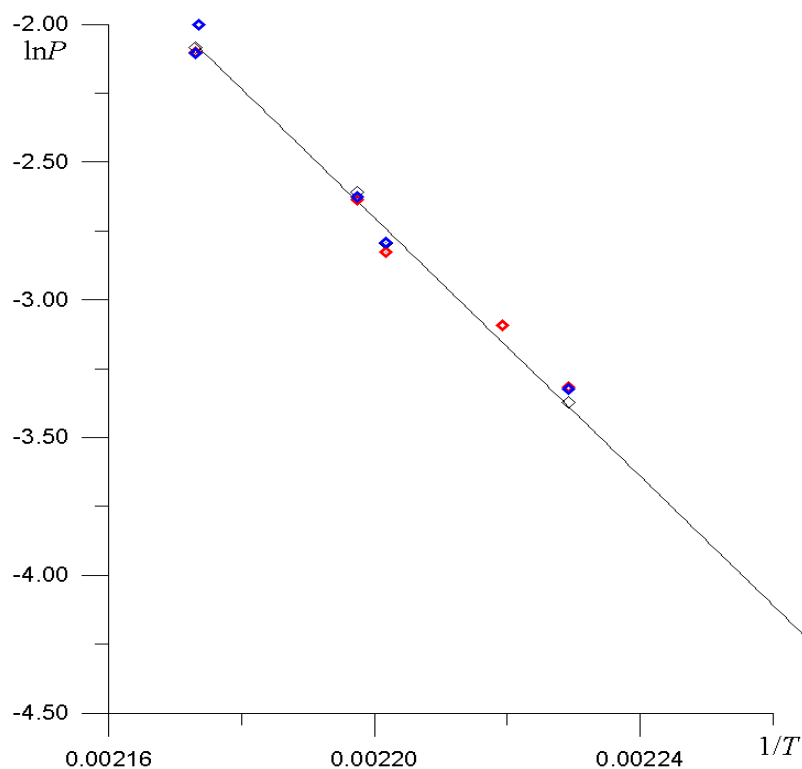


Рис. 3.2. Температурна залежність тиску насиченої пари  $\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енової кислоти (МК) в координатах лінійної форми рівняння Клапейрона-Клаузіуса

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. 3.9.

Таблиця 3.9

**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

### 3.3 Дериватографічний аналіз сполук

Дериватографічний аналіз та визначення ентальпій плавлення і випаровування сполук проводився на дериватографі 1500 D системи Paulik-Paulik-Erday за методикою, описаною у п. 2.4.1. У таблицях Г.1 та Г.2 додатку Г наведено дані дериватографічних досліджень для визначення  $\Delta_{fus}H$  та  $\Delta_{vap}H$  досліджених сполук, відповідно. Типова дериватограма  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти (К) наведена на рисунку 3.3.

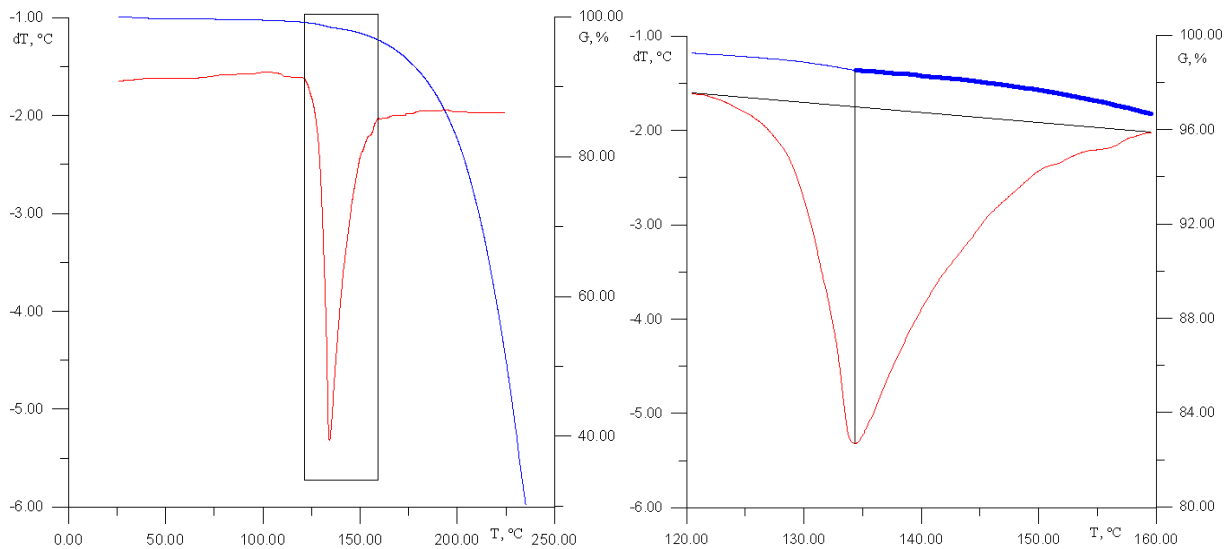


Рис. 3.3. Результати дериватографічного аналізу  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти (К)

Величину ентальпії пароутворення  $\Delta_{vap}H$  яку необхідно враховувати при визначенні ентальпій плавлення  $\Delta_{fus}H$  сполук, визначали за методикою запропонованою у [112 з методик], згідно з якою, величину  $\Delta_{vap}H$  розраховується за температурною залежністю швидкості випаровування ( $V = \Delta m / \Delta \tau$ , де  $\Delta m$  – втрата маси;  $\tau$  – час), яку аналізували в координатах рівняння Ареніуса  $\ln V = A - B/T$ , де  $B = E_a/R$ , де  $E_a$  – енергія активації конденсації пари. Зважаючи, що конденсація пари у присутності рідкої фази це безактиваційний процес, ентальпія активації даного процесу дорівнює ентальпії випаровування речовини (рівн. 3.10).

$$E_a + RT_c = \Delta_{vap}H \quad (3.10)$$

де:  $T_c$  – середня температура інтервалу в якому визначали  $\Delta_{vap}H$ .

З площі області під прямою на правій частині рисунку розраховували ентальпію плавлення (рівн. 2.24), а за кутом нахилу ділянки кривої зміни маси зразка від температури розраховували ентальпію пароутворення (рівн. 3.10). Для  $\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енової кислоти (МК) та  $\beta$ -(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енової кислоти (ПК) не вдалось визначити  $\Delta_{vap}H$  та  $\Delta_{fus}H$  у зв'язку з тим, що вони починають розкладатись 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 3.10.

Таблиця 3.10

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

Сполука	$T_{fus}, K$	$\Delta_{fus}H,$ 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

**3.4 Результати визначення термодинамічних характеристик розчинності досліджуваних сполук в органічних розчинниках**

Розчинення сполук проводилось за методикою, описаною у пункті 2.5.2. Результати визначення розчинності досліджених речовин при різних температурах представлені в табл. Д.1 додатку Д, в яких наведені маса розчиненої речовини ( $m_2$ ), розчинність, виражена в мольних частках ( $x_2$ ), та температура ( $T$ ). Одержані результати апроксимувались у лінійній формі рівняння Шредера:

$$\ln x_2 = \Delta_{sol}S/R - \Delta_{sol}H/(R \cdot T) \quad (3.11)$$

Коефіцієнти цих рівнянь ( $\Delta_{sol}S/R$  та  $\Delta_{sol}H/R$ ) також наведені у табл. Д1 додатку Д.

Приклад одержаної температурної залежності мольної частки, а також лінійної форми рівняння Шредера (3.11) для 5-(3-нітрофеніл)-2-фурил-оксиму (МО) у ацетонітрилі, показані на рисунках 3.4 та 3.5.

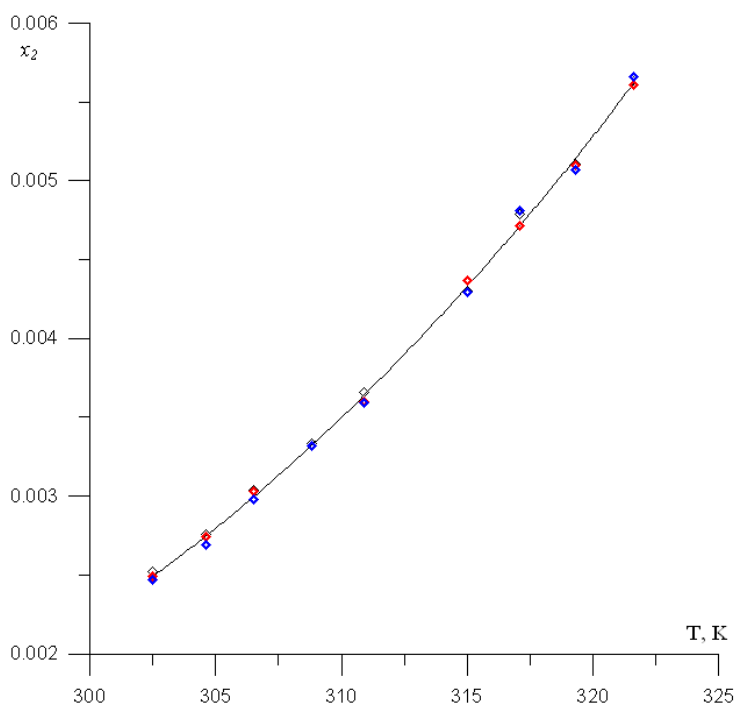


Рис. 3.4. Температурна залежність мольної частки 5-(3-нітрофеніл)-2-фурил-оксиму (МО) в ацетонітрилі

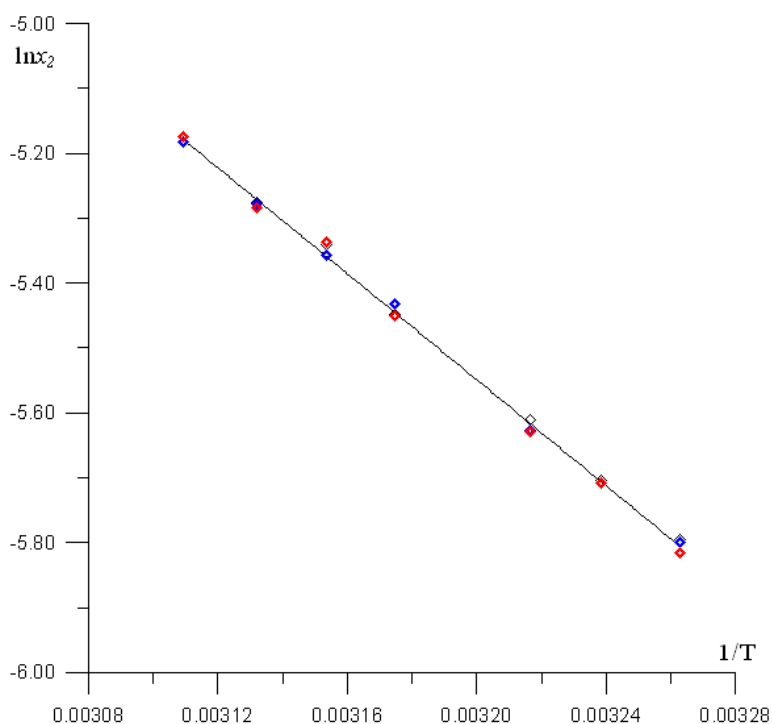


Рис. 3.5. Лінійна форма рівняння Шредера для 5-(3-нітрофеніл)-2-фурил-оксиму (МО) в ацетонітрилі

Ентальпію і ентропію розчинення розраховували за даними температурної залежності розчинності досліджуваних речовин в наведених розчинниках за рівнянням 3.11. Результати обчислень та середні температури інтервалу досліджень  $T_{сер}$  подані в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11

**Ентальпії та ентропії розчинення досліджених сполук в обраних розчинниках**

Розчинник	$\Delta_{sol}H$ , кДж/моль	$\Delta_{sol}S$ , Дж/моль·К	Темп, інтервал, К	$T_{сер}$ , К
<b>Фурил-2-оксим</b>				
Гексан	45,4±2,7	107±8,7	291,1 – 319,1	305,1
<b>5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим</b>				
Пропан-2-ол	25,4±0,6	47,8±2,1	299,5 – 321,2	310,4
Ацетонітрил	23,2±0,8	46,6±2,8	294,3 – 312,2	303,3
Етилацетат	17,6±0,5	35,4±1,8	293,5 – 311,5	302,5
Бензен	42,0±1,2	85,9±3,7	312,1 – 333,2	322,7
<b>5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим</b>				
Пропан-2-ол	38,8±1,4	77,2±4,6	305,0 – 323,6	314,3
Ацетонітрил	34,5±0,6	64,3±1,8	302,5 – 321,6	312,1
Етилацетат	23,2±0,4	36,7±1,4	298,15,1 – 327,4	312,8
Бензен	37,7±1,7	60,4±5,2	304,1 – 338,8	321,5
<b>5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим</b>				
Пропан-2-ол	32,0±0,7	51,8±2,3	303,2 – 336,3	318,8
Ацетонітрил	24,3±0,6	36,3±1,8	294,9 – 325,1	310,0
Етилацетат	17,2±0,6	19,0±1,9	296,4 – 310,6	303,5
Бензен	49,4±3,2	105,3±9,8	310,5 – 330,3	320,4
<b><math>\beta</math>-(фурил-2)-проп-2-енова кислота</b>				
Пропан-2-ол	21,9±0,5	51,1±1,5	275,6 – 322,4	299,0
Ацетонітрил	29,7±0,3	66,5±1,0	277,4 – 323,2	300,3
Етилацетат	19,7±0,3	44,0±0,8	275,5 – 325,1	300,3

Розчинник	$\Delta_{sol}H^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta_{sol}S^{\circ}$ , Дж/моль·К	Темп, інтервал, К	$T_{сер}$ , К
Бензен	40,5±0,5	96,4±1,6	288,5 – 325,1	306,8
Ацетон	16,7±0,3	35,5±0,8	275,6 – 322,5	299,1
<b><math>\beta</math>-(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота</b>				
Пропан-2-ол	40,4±0,8	84,5±2,7	299,3 – 327,0	313,2
Ацетонітрил	25,0±0,4	35,6±1,3	279,3 – 322,6	301,0
Етилацетат	18,7±0,4	23,5±1,4	297,5 – 329,9	313,7
Ацетон	17,7±0,4	27,9±1,3	278,6 – 322,5	300,6

## Статистична обробка експериментальних даних

Стандартне відхилення середнього значення всіх величин у роботі знаходили з врахуванням 95%-го інтервалу довіри за формулою:

$$\delta = \pm t_{0,95} \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n(n-1)}} \quad (3.12)$$

де  $\Delta$  – відхилення від середнього значення;  $n$  – кількість дослідів в серії;  $t_{0,95}$  – критерій Стюдента для 95%-го інтервалу довіри [116].

### 3.5. Перерахунок ентальпій фазових переходів та ентальпій утворення в газовому стані до 298,15К.

Термохімічні властивості досліджених сполук визначали при різних температурах, що обумовлено умовами проведення експерименту. Ентальпії фазових переходів досліджених сполук та середні температури інтервалів їх визначення наведені в таблиці 3.12.

Таблиця 3.12

#### Параметри фазових переходів сполук

Речовина	$\Delta_{sub}H$ , кДж/моль	$серT_{sub}$ , К	$\Delta_{vap}H$ , кДж/моль	$серT_{vap}$ , К	$\Delta_{fus}H$ , кДж/моль	$T_{fus}$ , К
О	100,7±2,2	327,4	59,7±0,6	379,0	15,4±0,9	366,3
ОО	111,8±7,7	387,3	94,2±0,1	451,2	20,1±1,3	411,1
МО	109,0±6,6	404,9	88,6±0,3	463,1	26,8±0,5	444,9

Речовина	$\Delta_{sub}H$ , кДж/моль	${}_{сер}T_{sub}$ , К	$\Delta_{var}H$ , кДж/моль	${}_{сер}T_{var}$ , К	$\Delta_{fus}H$ , кДж/моль	${}_{сер}T_{fus}$ , К
ПО	113,6±6,6	421,8	87,4±0,1	467,6	22,3±0,2	451,1
К	102,2±4,2	362,8	72,8±0,5	454,8	22,9±0,6	413,2
ОК	208,6±7,3	430,4	104,5±1,3	491,9	25,3±0,4	447,6
МК	193,4±10,1	446,6	-	-	-	-
ПК	194,6±10,1	450,8	-	-	-	-

Але для порівняння величин ентальпій фазових переходів між собою необхідно їх привести до 298.15 К. Для перерахунку ентальпій фазових переходів з середньої температури досліджуваного інтервалу до 298.15К необхідно знати величини змін теплоємності  $\Delta C_p$  (рівняння 3.13).

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (3.13)$$

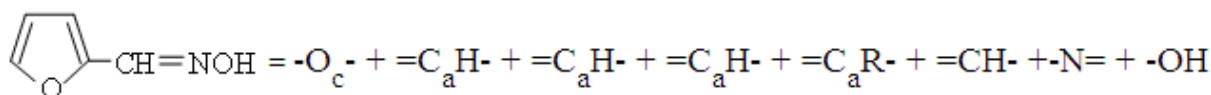
Експериментальні дані температурної залежності  $C_p$  в конденсованому та газоподібному стані для досліджених сполук відсутні, тому були використані теоретичні підходи для обчислення  $\Delta C_p$ . Одним з останніх та найпоширеніших напівемпіричних методів є запропонований авторами роботи [115]. Основним здобутком цієї схеми є можливість заміни невідомої зміни теплоємності  $\Delta C_p$  на величину теплоємності  ${}_{solid}C_p$  та  ${}_{liquid}C_p$ , для розрахунку яких автори пропонують адитивну схему. В основі цього методу – припущення, що кожен окремо взятий атом вносить певний фіксований внесок у  $C_p$ . Як і в схемі Бенсона, групові внески визначаються на основі гібридизації атомів та з врахуванням першого оточення. Основна його відмінність від адитивної схеми Бенсона для розрахунку  $\Delta C_p$  в газовій фазі – відсутність необхідності внесення окремих поправок на наявність циклів та на деякі взаємодії з атомами не першого оточення. Їхня відсутність спричинена наявністю окремих групових внесків для циклічних сполук. Недоліком цієї схеми для досліджених речовин є неврахування різниці між ізомерами, тому теплоємності для нітрофенільних похідних оксиму фурфуролу

(ОО, МО, ПО) та фуранакрилової кислоти (ОК, МК, ПК), відповідно, будуть рівні між собою. У таблиці 3.13 наведені значення інкрементів досліджуваних сполук для  $liquidC_p$  (процес випаровування) та  $solidC_p$  (процес сублімації).

Таблиця 3.13

Інкремент	$liquidC_p$ , Дж/моль·К	$solidC_p$ , Дж/моль·К	Інкремент	$liquidC_p$ , Дж/моль·К	$solidC_p$ , Дж/моль·К
-O <sub>c</sub> -	24,6	9,7	-COOH	87,4	53,1
=C <sub>a</sub> H-	21,8	17,5	-NO <sub>2</sub>	58,6	56,1
=C <sub>a</sub> R-	15,3	8,5	-N=	44,4	10,7
=CH-	27,8	21,4	-OH	53,1	23,5

Кожну речовину умовно розбивали на інкременти і рахували  $C_p$  як алгебраїчну суму інкрементів всіх атомів. Наприклад, для фурил-2-оксиму розбиття на групові внески виглядає наступним чином:



Результати обчислень для сполук наведені в таблиці 3.14.

Таблиця 3.14

**Результати обрахунку змін теплоємностей фазових переходів за адитивним методом для досліджених сполук**

Сполука	$liquidC_p$ , Дж/моль·К	$solidC_p$ , Дж/моль·К
О	230,6	126,3
ОО, МО, ПО	400,5	260,4
К	278,3	166,6
ОК, МК, ПК	418,2	300,7

Ці дані були використані для перерахунку отриманих ентальпій сублімації, випаровування та плавлення до температури 298.15 К за наступними рівняннями:

$$\Delta_{vap}H(298,15K) = \Delta_{vap}H(T_{cep}) + (10,58 + 0,26 \cdot liquidC_p(298,15K)) \cdot (T_{cep} - 298,15) \quad (3.14)$$

$$\Delta_{sub}H(298,15K) = \Delta_{sub}H(T_{cep}) + (0,75 + 0,15 \cdot solidC_p(298,15K)) \cdot (T_{cep} - 298,15) \quad (3.15)$$

$$\Delta_{fus}H(298,15K) = \Delta_{fus}H(T_{cep}) + (0,75 + 0,15 \cdot solid C_p(298,15K)) \cdot (T_{cep} - 298,15) - (10,58 + 0,26 \cdot liquid C_p(298,15K)) \cdot (T_{cep} - 298,15) \quad (3.16)$$

Для кожного інкременту авторами наводиться похибка  $\pm 0,030$  Дж/моль·К.

Іншим напівемпіричним методом розрахунку  $\Delta C_p$  є метод, розроблений співробітниками кафедри фізичної та колоїдної хімії НУ “Львівська політехніка” [117]. В роботі проаналізовані зміни теплоємностей фазових переходів для широкої вибірки органічних сполук різних класів. Саме питомі, а не мольні величини  $\Delta C_p$  порівнюються між собою. Це пояснюється тим, що міжмолекулярні взаємодії створюються всіма атомами у молекулі. Саме кількість та величина енергій міжмолекулярних взаємодій впливає на значення ентальпій фазових переходів. Тому важливою є кількість атомів а не молекул, які вони формують. Автори припускають, що зміна теплоємності, як перша похідна від зміни ентальпії процесу, збереже цю закономірність. У цій роботі виведені наступні рівняння для перерахунку ентальпій фазових переходів:

$$\Delta_{vap}H_{298,15} = \Delta_{vap}H_{T_{cep}} + (0,591 \pm 0,026) \cdot M \cdot (T_{cep} - 298,15) \quad (3.17)$$

$$\Delta_{sub}H_{298,15} = \Delta_{sub}H_{T_{cep}} + (0,259 \pm 0,041) \cdot M \cdot (T_{cep} - 298,15) \quad (3.18)$$

$$\Delta_{fus}H_{298,15} = \Delta_{fus}H_{T_{fus}} \cdot \frac{0,35 \cdot T_{fus} + 298,15}{1,35 \cdot T_{fus}} \quad (3.19)$$

де  $M$  – молекулярна маса речовини (г/моль). Недоліком даної схеми є значно менша кількість проаналізованих теплоємностей сполук порівняно з їх кількістю в роботі [115], що відбилось на зменшенні точності розрахункових рівнянь.

Результати перерахунку ентальпій фазових переходів до 298,15 К наведені у таблиці 3.15.

**Ентальпії фазових переходів, перераховані до 298.15 К (кДж/моль)**

Речовина	$\Delta_{sub}H_{298,15}$	$\Delta_{vap}H_{298,15}$	$\Delta_{fus}H_{298,15}$	$\Delta_{sub}H_{298,15}$	$\Delta_{vap}H_{298,15}$	$\Delta_{fus}H_{298,15}$
	Одержані за рівн. 3,14-3,16			Одержані за рівн. 3,17-3,19		
О	101,3	65,4	12,0	101,5±2,3	65,0±0,8	13,3±0,9
ОО	115,4	111,8	11,7	117,2±8,6	115,3±1,0	16,0±1,1
МО	113,3	107,6	15,8	115,4±7,6	111,3±1,3	20,2±1,4
ПО	118,5	106,8	10,9	121,0±7,8	110,6±1,2	16,7±1,2
К	103,9	85,8	16,4	104,5±4,6	85,6±1,1	18,2±1,3
ОК	214,7	127,6	14,4	217,5±8,7	134,2±2,6	19,0±1,3
МК	200,2	-	-	203,4±11,7	-	-
ПК	201,6	-	-	204,9±11,7	-	-

Порівняння наведених методів перерахунку нашої роботи до наступних висновків: температурна залежність змін теплоємності рівняння 3.13 залишається невідомою. При її відсутності найбільш коректно буде використати середні значення зміни теплоємності в діапазоні між 298,15 К та  $T_{сер}$ . В рівняннях 3.17-3.19 роботи [117] ентальпії фазових переходів визначені в температурних інтервалах досліджень. Інкременти адитивної схеми роботи [115] приведені для температури 298,15 К. На практиці це означає, що найбільш коректно буде визначати ентальпії фазових переходів як середнє значення цих двох методів.

Ентальпію утворення сполук в газоподібному стані розраховували за рівнянням 3.20.

$$\Delta_f H_{(298,15)}(\Gamma) = \Delta_f H_{298,15}(ТВ) + \Delta_{sub} H_{298,15} \quad (3.20)$$

Результати розрахунку  $\Delta_f H_{(298,15)}(\Gamma)$  наведені у таблиці 3.16.

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

Реч,	$\Delta_f H_{298,15}(\text{ТВ})$	$\Delta_{\text{sub}} H_{298,15}$ (3,13-3,15)	$\Delta_{\text{sub}} H_{298,15}$ (3,16-3,18)	$\Delta_f H_{298,15}(\text{Г})$	$\Delta_f H_{298,15}$ (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

### 3.6. Розрахунок термодинамічних властивостей сполук теоретичними методами.

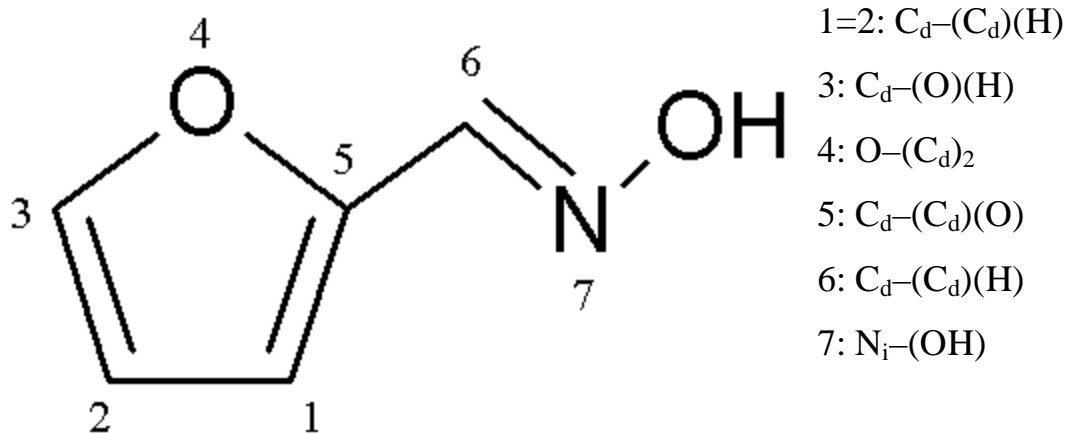
Для теоретичного розрахунку ентальпій утворення сполук у газоподібному стані та ентальпій випаровування ми використали адитивні схеми з спорідненою методикою побудови груп за атомами з врахуванням першого оточення, а саме для розрахунку ентальпій випаровування та утворення в газоподібному стані схеми Лебедева-Мірошніченка [42] та Бенсона [118], відповідно.

Очікували, що розрахунок ентальпій утворення сполук у газоподібному стані повинен давати результати дуже близькі до експериментальних, оскільки в газоподібному стані максимально ослаблені дії міжмолекулярних сил, тобто вважається, що міжмолекулярна взаємодія відсутня. Аналогічно, очікувалось хороше співпадіння для ентальпій випаровування, зумовлених силами відриву однакових молекул.

Порівняння експериментально одержаних  $\Delta_f H_{298,15}(\text{Г})$  досліджених сполук з одержаними внаслідок теоретичного розрахунку за адитивними схемами у випадку їх співпадіння надає можливість теоретично спрогнозувати ці величини для інших представників гомологічного ряду. У випадку відмінності можна

оцінити енергію взаємодій, які не враховуються в базових схемах та навіть спрогнозувати особливості їх будови.

Як приклад, показаний набір інкрементів для розрахунку  $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}$  і  $\Delta_f H_{298,15}$  (г) для 2-фурил оксиму (О):



$$\Delta_f H_{298,15} (\text{O}) = 3 \cdot \Delta_f H_{298,15}(\text{C}_d\text{-(C}_d\text{)(H)}) + \Delta_f H_{298,15}(\text{C}_d\text{-(O)(H)}) + \Delta_f H_{298,15}(\text{O-(C}_d\text{)}_2) + \Delta_f H_{298,15}(\text{C}_d\text{-(C}_d\text{)(O)}) + \Delta_f H_{298,15}(\text{N}_i\text{-(OH)})$$

Значення інкрементів для розрахунку ентальпій випаровування досліджених сполук за адитивною схемою Лебедева-Мірошниченка наведені в таблиці 3.17.

Таблиця 3.17

**Значення інкрементів схеми Лебедева-Мірошниченка для досліджених сполук**

Фрагмент	$\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}$ , кДж/моль	Фрагмент	$\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}$ , кДж/моль
O-(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub>	8,70	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(O)(C <sub>B</sub> )	3,14
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(O)(H)	3,14	C <sub>B</sub> -(H)(C <sub>B</sub> )(C <sub>B</sub> )	5,31
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (H)	4,48	C <sub>B</sub> -(C <sub>d</sub> )(C <sub>B</sub> )(C <sub>B</sub> )	4,27
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (O)	1,78	C <sub>B</sub> -(NO <sub>2</sub> )(C <sub>B</sub> )(C <sub>B</sub> )	27,95
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(CO)(H)	4,27	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(NOH)(H) <sup>1</sup>	37,93
CO-(C <sub>d</sub> )(O)	47,57	Фурановий Цикл	4,49
O-(CO)(H)			

<sup>1</sup> – значення розраховане з експериментальних даних для сполуки А.

З експериментальних даних для 2-фурил оксиму (О) вдалось визначити невідомий раніше груповий внесок оксимної групи  $C_d-(C_d)(NOH)(H)$ .

Експериментально одержані та розраховані за адитивною схемою Лебедева-Мірошниченка величини ентальпій випаровування досліджених сполук представлені в таблиці 3.18. Їх практичне співпадіння в межах точності визначення свідчить про адитивність ентальпій випаровування досліджених речовин і надає можливість теоретичного прогнозування цих величини для інших представників гомологічного ряду.

Таблиця 3.18

**Порівняння розрахованих ентальпій випаровування досліджених сполук за схемою Лебедева-Мірошниченка 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	113,97	1,33
МО	111,3±1,3	113,97	-0,97
ПО	110,6±1,2	113,97	-3,37
К	85,6±1,1	83,39	1,21
ОК	134,2±2,6	132,36	1,84

Значення інкрементів в адитивну схему Бенсона, використані для розрахунків ентальпій утворення досліджених сполук в газоподібному стані, наведені у таблиці 3.19.

**Величини інкрементів для визначення ентальпій утворення досліджених сполук в газовій фазі за адитивною схемою Бенсона**

Груповий внесок	$\Delta_f H_{298,15}$ , кДж/моль	Груповий внесок	$\Delta_f H_{298,15}$ , кДж/моль
O-(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub>	-137,2	N <sub>i</sub> -(OH) <sup>1</sup>	-17,2
C <sub>d</sub> -(O)(H)	36,0	C <sub>d</sub> -(O)(C <sub>B</sub> ) <sup>2</sup>	36,1
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)	28,4	C <sub>B</sub> -(H)	13,8
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(O)	37,2	C <sub>B</sub> -(C <sub>d</sub> )	23,8
C <sub>d</sub> -(CO)(H)	32,1	C <sub>B</sub> -(NO <sub>2</sub> ) <sup>3</sup>	-0,5
CO-(C <sub>d</sub> )(O)	-140,2	Фурановий Цикл	-25,9
O-(CO)(H)	-252,3		

<sup>1</sup> Відсутній в адитивній схемі внесок групи C<sub>B</sub>-(NO<sub>2</sub>) ми визначили з  $\Delta_f H_{298,15}$  нітробензолу. У своїй статті Бенсон значення інкременту N<sub>i</sub>-(OH) вважає приблизним -20,9 кДж/моль. Ми визначили його (-17,2 кДж/моль) як середнє значення, розраховане з ентальпій утворення газоподібних оксиму ацетону, оксиму циклогесанону, ацеталь оксиму, октаналь оксиму.

Груповий внесок C<sub>d</sub>-(O)(C<sub>B</sub>) в схемі Бенсона приймається тотожним з C<sub>d</sub>-(C)(C<sub>B</sub>), оскільки різниця між киснем і вуглецем в якості замісника враховується в інкременті O-(C<sub>d</sub>)<sub>2</sub>.

Розраховані величини  $\Delta_f H_{298,15}(г)$  були порівняні з отриманими експериментально та наведені у таблиці 3.16.

Великі розбіжності між експериментально одержаними та розрахованими величинами  $\Delta_f H_{298,15}(г)$  до 94,0 кДж/моль не можуть бути похибками розрахунків або експериментів і потребують окремого пояснення.

### **3.7. Порівняння експериментально одержаних величин з теоретично розрахованими**

Для пояснення великих розбіжностей експериментально одержаних і розрахованих ентальпій утворення досліджених речовин за допомогою програмного забезпечення HyperChem (метод оптимізації геометрії молекули

PM3) були змодельовані найбільш енергетично вигідні просторові структури молекул досліджених сполук. Результати показали, що мінімум внутрішньої енергії молекул речовин О, К, ОК, МК, ПК спостерігається коли ланцюг атомів ( $-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$  для оксимів та  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$  для кислот) знаходиться у площині, майже перпендикулярній до площини фуранового циклу (приклад для  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти показаний на рисунку 3.6).

В той же час для сполук ОО, МО, ПО, згідно з розрахунками, енергетично найвигіднішим положенням є знаходження всієї молекули в одній площині.

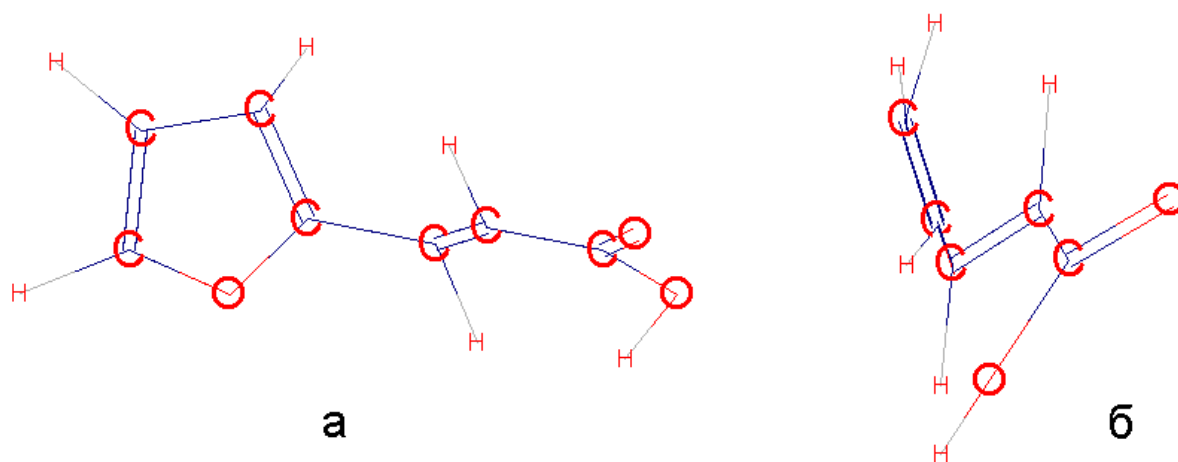


Рис. 3.6. Оптимальна геометрія молекули  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти  
а – фронтальна проекція, б – вигляд збоку

Однак, у всіх досліджених сполук присутня система спряжених зв'язків, спричинена чередуванням одинарних та подвійних зв'язків у всій молекулі. Як відомо [119], у таких системах наявність спільної  $\pi$ -хмари спричиняє те, що вся молекула знаходиться в одній площині. Плоске розташування бічного ланцюга відносно фуранового циклу підтверджене результатами рентгенографічного аналізу кристалів 5-(2-нітрофеніл)-2-фурил-оксиму (ОО) (рис 3.7).

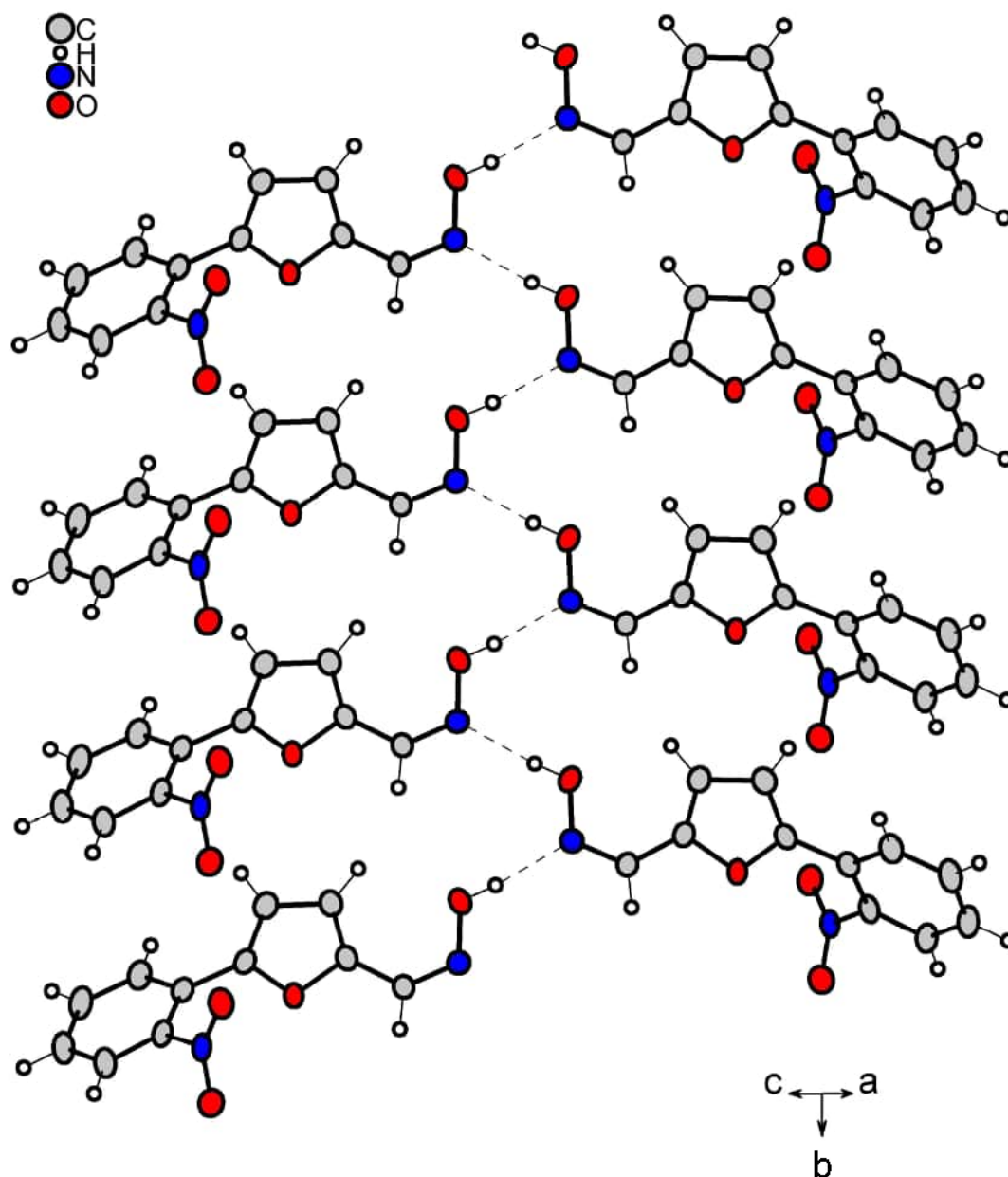


Рис. 3.7. Результати рентгеноструктурного аналізу кристалів  
5-(2-нітрофеніл)-2-фурил-оксиму (ОО)

Зрозуміло, що в такому положенні значення внутрішньої енергії сполук О, К, ОК, МК та ПК відмінне від мінімального, а значення ентальпії утворення сполуки – відмінне від теоретично розрахованого. Цим можна пояснити різницю (таблиця 3.16) між експериментально одержаними та теоретично розрахованим за адитивною схемою Бенсона значеннями  $\Delta_f H_{298,15}$ , бо вона не враховує таких взаємодій, для сполук О (28,2 кДж/моль) та К (49,7 кДж/моль). Така ж енергія повороту присутня у сполук ОК, МК, ПК.

Крім того відомі експериментально визначені енергії напружень [120], які виникають у ди- та тризаміщених похідних бензену, в яких замісники займають сусідні положення (орто-). Згідно з даними роботи, для сусідніх нітро та трет-бутильної групи дана величина складає 25 кДж/моль. Крім того, ми прогнозуємо наявність напруження між бензеновим та фурановим кільцями. Так, наприклад, його величина розрахована в трет-бутил бензені [120] як різниця між експериментально визначеною та розрахованою теплотами утворення в газоподібному стані і становить 9 кДж/моль. Таким чином, у досліджених сполуках ми спрогнозували наявність трьох різних 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):  $x = 28,2$ ,  $y = 53,0$ ,  $z = 40,3$ ,  $L = 6,4$ .

Зрозуміло, що одержані поправки визначені для малої вибірки речовин, і будуть уточнюватись по мірі накопичення експериментального матеріалу.

### **3.8. Визначення поправок на взаємне положення замісників у дизаміщених похідних бензену**

Нітрофенільні похідні оксиму фурфуролу та фуранакрилової кислоти можуть розглядатись як позиційні ізомери дизаміщених похідних бензолу. Експериментально одержані та теоретично розраховані ентальпії випаровування співпадають в межах точності їх визначення. В той же час існує велика різниця між експериментально одержаними та теоретично розрахованими ентальпіями утворення в газовій фазі, яку ми пояснили наявністю трьох видів напружень. Адитивні схеми Бенсона та Лебедева-Мірошниченка нечутливі до позиційної ізомеризації в досліджених сполуках. Розраховані за схемами відповідні ентальпії ізомерів рівні між собою. Експериментально одержані ентальпійні властивості

досліджених сполук з нітрогрупами в мета- та пара-положеннях не відрізняються між собою в межах точності їх визначення і суттєво відрізняються від відповідних значень для орто-ізомерів. Попередній розгляд інших дизаміщених похідних бензолу показав, що дана тенденція зберігається не завжди. Тому ми вирішили провести аналіз ентальпій утворення і випаровування широкої вибірки моно- та дизаміщених похідних бензену, досліджених раніше.

Спочатку з експериментально одержаних ентальпій утворення та випаровування монозаміщених похідних бензену, відомих з літератури, були розраховані величини інкрементів  $C_B-X$ , де  $X$  – замісник в бензольному кільці.

Приклад розрахунку для толуену:

$$\Delta_{vap}H_{298,15}(\text{толуен}) = 5 \cdot \Delta_{vap}H_{298,15}(C_B-(H)) + \Delta_{vap}H_{298,15}(C_B-(CH_3))$$

$$\Delta_{vap}H_{298,15}(C_B-(CH_3)) = \Delta_{vap}H_{298,15}(\text{толуен}) - 5 \cdot \Delta_{vap}H_{298,15}(C_B-(H))$$

Результати розрахунку цих інкрементів для  $\Delta_{vap}H_{298,15}$  та  $\Delta_fH_{298,15}(г)$  наведені в таблиці 3.20.

Таблиця 3.20

### Значення внесків функційних груп замісників у бензольному кільці

Фрагмент	$\Delta_fH_{298,15}(г)$ , кДж/моль	$\Delta_{vap}H_{298,15}$ , кДж/моль
$C_B-(CH_3)$	-18,95	10,63
$C_B-(NO_2)$	0,52	28,85
$C_B-(OH)$	-165,41	32,85
$C_B-(Cl)$	-14,63	15,35
$C_B-(NH_2)$	17,98	25,61
$C_B-(C_2H_5)$	-39,25	11,13
$C_B-(OCH_3)$	-146,0	9,75
$C_B-(COOH)$	-365,05	47,34

Після цього за адитивними схемами Бенсона та Лебедева-Мірошниченка з використанням одержаних інкрементів були розраховані ентальпії утворення в газовій фазі та ентальпії випаровування, відповідно, для дизаміщених похідних бензену. Порівняння теоретично розрахованих та експериментально визначених

величин ентальпій випаровування дизаміщених похідних бензену показане в табл. 3.21, а їх ентальпій утворення в газовій фазі - в таблиці 3.22.

Таблиця 3.21

**Ентальпії випаровування дизаміщених похідних бензолу**

Замісники	$calc \Delta_v H_{298,15}$	$exp \Delta_v H_{298,15}$					
		орто	$\Delta$	мета	$\Delta$	пара	$\Delta$
-NO <sub>2</sub> , -NO <sub>2</sub> [121]	78,22	63,6	-14,62	60,7	-17,52	55,2	-23,02
-NO <sub>2</sub> , -NO <sub>2</sub> [122, 123]	78,22	82,5	4,28	102,6	24,38	81,2	2,98
-COOH, -NO <sub>2</sub> [123]	96,71	100,8	4,09	99,6	2,89	96,6	-0,11
-CH <sub>3</sub> , -OH [124]	64,0	44,9	-19,1	60,0	-4	46,61	-17,39
-Cl, -OH [125]	68,72	52,3	-16,42	63,5	-5,22	64,4	-4,32
-Cl, -Cl [126]	51,22	50,9	-0,32	53,9	2,68	54,8	3,58
-OH, -OH [127]	86,22	71,9	-14,32	78,4	-7,82	84,4	-1,82
-NO <sub>2</sub> , -OH [128]	82,22	58,4	-23,82	85,9	3,68	-	-
-COOH, -OH [129]	100,71	93,8	-6,91	-	-	-	-
-COOH, -OCH <sub>3</sub> [130]	77,61	91,8	14,19	95	17,39	92	14,39
-CH <sub>3</sub> , -NH <sub>2</sub> [131, 132]	56,76	57,0	0,24	58,0	1,24	57,8	1,04
-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>3</sub> [133]	41,78	42,0	0,22	41,0	-0,78	42,0	0,22
-CH <sub>3</sub> , -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [134]	46,55	46,9	0,35	46,6	0,05	46,5	-0,05
-NO <sub>2</sub> , -NH <sub>2</sub> [122, 135]	74,98	74,8	-0,18	82,3	7,32	94,9	19,92
-NO <sub>2</sub> , -Cl [136]	64,72	60,4	-4,32	62,0	-2,72	65,5	0,78
-NO <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> [137]	60,00	59,6	-0,4	57,0	-3	63,7	3,7
-Cl, -NH <sub>2</sub> [133]	61,48	57,1	-4,38	60,2	-1,28	62,3	0,82

## Ентальпії утворення в газі дизаміщених похідних бензолу

Замісники	${}_{calc}\Delta_f H_{298,15}$	${}_{exp}\Delta_f H_{298,15}$					
		орто	$\Delta$	мета	$\Delta$	пара	$\Delta$
-CH <sub>3</sub> , -OH[124]	-129,12	-128,3	0,82	-133,6	-4,48	-125,3	3,82
-CH <sub>3</sub> , -NH <sub>2</sub> [131, 32]	54,27	54,8	0,53	61,1	6,83	62,2	7,93
-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>3</sub> [133]	17,34	19,0	1,66	17,2	-0,14	17,9	0,56
-CH <sub>3</sub> , -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [134]	-2,96	1,2	4,16	-1,9	1,06	-3,3	-0,34
-COOH, -CH <sub>3</sub> [138]	-328,76	-320,6	8,16	-327,9	0,86	-330,4	-1,64
-COOH, -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [139]	-349,06	-340,7	8,36	-346,8	2,26	-355,6	-6,54
-OH, -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [140]	-149,42	-145,2	4,22	-146,2	3,22	-144,3	5,12
-COOH, -COOH[141]	-674,86	-645,8	29,06	-696,2	-21,34	-719,9	-45,04
-COOH, -OH[129]	-475,22	-495,8	-20,58	-469,1	6,12	-492,6	-17,38
-COOH, -NO <sub>2</sub> [123]	-309,29	-278,2	31,09	-294,9	14,39	-295,8	13,49
-COOH, -NH <sub>2</sub> [142]	-291,83	-296,2	-4,37	-289,3	2,53	-293,3	-1,47
-COOH, -OCH <sub>3</sub> [143]	-455,81	-433,8	22,01	-446,1	9,71	-451,9	3,91
-COOH, -Cl[144]	-324,44	-304,2	20,24	-321,8	2,64	-324,8	-0,36
-OH, -OH[127]	-275,58	-274,8	0,78	-284,7	-9,12	-277,0	-1,42
-OH, -NO <sub>2</sub> [128]	-109,65	-132,2	-22,55	-109,3	0,35	-114,7	-5,05
-OH, -NH <sub>2</sub> [145]	-92,19	-104,4	-12,21	-98,6	-6,41	-90,5	1,69
-OH, -Cl[125]	-124,8	-132,7	-7,9	-153,5	-28,7	-146,0	-21,2
-NO <sub>2</sub> , -NO <sub>2</sub> [122, 123]	56,28	84,9	28,62	54,0	-2,28	50,2	-6,08
-NH <sub>2</sub> , -NO <sub>2</sub> [122, 135]	73,74	53,9	-19,84	60,4	-13,34	56,7	-17,04
-Cl, -NO <sub>2</sub> [136]	41,08	47,1	6,02	20,0	-21,08	27,9	-13,18
-CH <sub>3</sub> , -NO <sub>2</sub> [137]	65,14	59,6	-5,54	56,6	-8,54	52,8	-12,34
-NH <sub>2</sub> , -Cl[133]	58,59	53,6	-4,99	41,6	-16,99	57,0	-1,59
-Cl, -Cl[126]	25,98	33,0	7,02	28,1	2,12	24,6	-1,38

Значення відхилень дуже сильно відрізняються між собою в залежності від природи замісників (від 0 до 24 кДж/моль для ентальпій випаровування та від 0 до 45 кДж/моль для ентальпій утворення в газовій фазі). Середні значення відхилень (таблиця 3.23) можуть бути використані лише для дуже грубої оцінки поправок на взаємне положення замісників навколо бензенового циклу.

**Поправки на ізомеризацію при розрахунку ентальпій випаровування та утворення в газі для дизаміщених похідних бензолу**

$\Delta_f H_{298,15}$ , кДж/моль			$\Delta_{vap} H_{298,15}$ , кДж/моль		
Орто	мета	Пара	орто	мета	Пара
3,00	-5,10	-7,02	-4,79	1,08	0,05

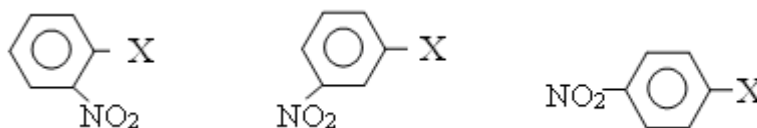
Варто зауважити що під час розрахунку ентальпій утворення в газоподібному стані за методом групових внесків, Бенсон наводить поправку на орто- положення 2,38 кДж/моль.

Оскільки середні значення поправок є дуже приблизними, то природним виходом на сучасному етапі є пошук індивідуальних закономірностей для вузких вибірок сполук.

### 3.9. Аналіз ентальпій ізомеризації дизаміщених нітропохідних бензену.

У даній роботі було досліджено нітрофенільні похідні фурил-2-оксиму та  $\beta$ -(2-фурил)-проп-2-енової кислоти, тому детальніше було проаналізовано саме нітропохідні бензолу.

Для аналізу впливу взаємного розташування замісників навколо бензольного кільця були вибрані величини ентальпійних властивостей вже досліджених раніше сполук, в яких нітрогрупа змінює своє положення відносно іншого замісника в бензольному циклі. Загальну формулу даних сполук можна зобразити як:



де: X – замісник, відносно якого нітрогрупа змінює своє положення.

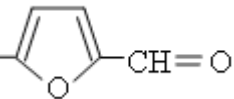
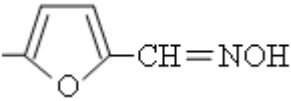
Для порівняння використані значення ентальпій сублімації (таблиця 3.24), випаровування (3.25), утворення в конденсованій (3.26) та газовій (3.27) фазах.

Величини для речовин з простішою будовою взяті з літературних джерел [121, 122, 123, 128, 135, 136, 137], в яких були описані методи одержання та ідентифікації, доведена достатня чистота досліджених сполук та описані

методики проведених досліджень. Публікації без надійних підтверджень одержаних величин, не розглядались. Величини ентальпій пароутворення похідних фурфуролу [147] та етилових естерів  $\alpha$ -ціано- $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти [148], визначених за температур дослідів, були перераховані до 298,15 К за рівняннями 3.17 та 3.18.

Таблиця 3.24

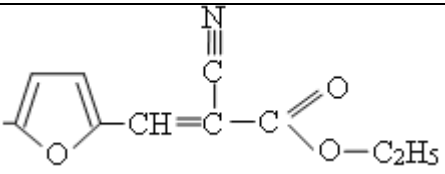
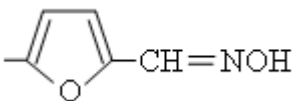
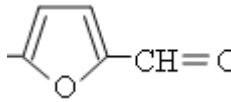
**Ентальпії сублімації дизаміщених похідних бензену**

X	$\Delta_{sub}H_{298.15}$ , кДж/моль			Літературне джерело
	Положення нітрогрупи			
	Орто	Мета	Пара	
-NO <sub>2</sub>	86,6	81,0	88,0	[121]
-NO <sub>2</sub>	95,5±0,9	87,0±0,8	94,3±0,7	[122], [123]
-OH	72,30±0,28	91,23±0,49	92,39±0,43	[128]
-COOH	120,0	119,0	131,0	[121]
-COOH	118,7±0,5	110,0±0,4	119,7±0,6	[123]
-NH <sub>2</sub>	89,0±0,7	97,0±1,0	101,0±1,0	[122], [135]
	107,8±6,7	132,5±3,9	135,9±3,5	[147]
	117,2±8,7	115,4±7,6	121,0±7,8	*

\* Результати дослідження ентальпійних властивостей сполук, досліджених авторами в представленій роботі.

Таблиця 3.25

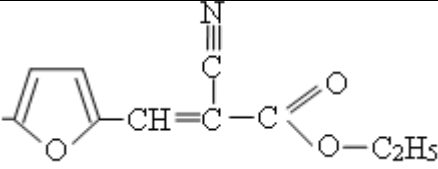
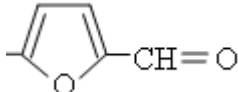
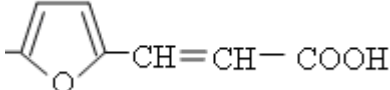
## Ентальпії випаровування дизаміщених похідних бензену

X	$\Delta_{\text{vap}}H_{298.15}$ , кДж/моль			Літературне джерело
	Положення нітрогрупи			
	Орто	Мета	Пара	
-NO <sub>2</sub>	63,5	60,7	55,2	[121]
-CH <sub>3</sub>	59,3	60,1	64,3	[137]
-COOH	100,8	99,6	96,6	[121]
-NH <sub>2</sub>	76,7	82,2	91,1	[122], [135]
-Cl	60,4±0,3	60,2±0,2	61,4±0,4	[136]
	111,0	120,2	139,2	[148]
	109,9	108,5	108,4	*
	70,3±5,2	82,1±3,6	103,1±4,8	[147]

Таблиця 3.26

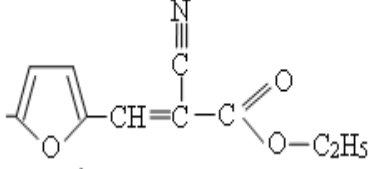
## Ентальпії утворення дизаміщених похідних бензену в твердому стані

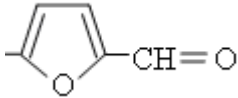
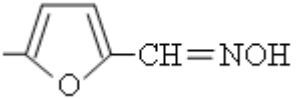
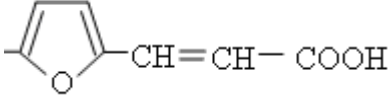
X	$-\Delta_f H^0_{(298.15\text{K})}$ (s), кДж/моль			Літерат. джерело
	Положення нітрогрупи			
	Орто	Мета	Пара	
-NO <sub>2</sub>	-2,00±0,6	-27,0±0,4	-38,0±0,4	[122]
-OH	-204,6±1,4	-200,5±1,0	-207,1±1,1	[128]
-OH	-202,4±1,0	-205,7±1,7	-212,4±1,0	[121]
-COOH [1]	-399,0±0,6	-414,0±0,4	-427,2±0,8	[123]

X	$-\Delta_f H^0_{(298.15\text{K})}$ (s), кДж/моль			Літерат. джерело
	Положення нітрогрупи			
	Орто	Мета	Пара	
$-\text{NH}_2$	$-26,0 \pm 0,24$	$-34,2 \pm 1,2$	$-45,6 \pm 1,2$	[122], [135]
	$-247,8 \pm 4,7$	$-277,4 \pm 6,3$	$-306,0 \pm 8,9$	[148]
	$-193,9 \pm 6,8$	$-203,5 \pm 8,0$	$-224,5 \pm 6,7$	[147]
	$-405,7$	$-421,8$	$-427,7$	*

Таблиця 3.27

**Ентальпії утворення дизаміщених похідних бензену в газоподібному стані**

X	$-\Delta_f H^0_{(298.15\text{K})}$ (g), кДж/моль			Літературне джерело
	Положення нітрогрупи			
	Орто	Мета	Пара	
$-\text{NO}_2$	$93,5 \pm 1,5$	60,0	56,3	[122], [123]
$-\text{NO}_2$	84,9	53,9	50,2	[121]
$-\text{OH}$	$-128,8 \pm 1,6$	$-105,5 \pm 1,8$	$-117,7 \pm 2,0$	[128]
$-\text{COOH}$	-280,3	-304	-308	[123]
$-\text{COOH}$	-278,2	-294,9	-295,8	[121]
$-\text{NH}_2$	$63,0 \pm 1,8$	$62,5 \pm 1,8$	$55,2 \pm 1,8$	[122], [135]
$-\text{Cl}$	48	23,6	26	[136]
	$-100 \pm 11$	$-124 \pm 13$	$-120 \pm 14$	[148]

X	$-\Delta_f H^0_{(298,15K)} (g)$ , кДж/моль			Літературне джерело
	Положення нітрогрупи			
	Орто	Мета	Пара	
	-86,1±9,7	-71,0±8,9	-88,6±7,6	[147]
	102,5	67,8	63,0	*
	-188,2	-218,4	-222,8	*

Ентальпії подані в таблиці з похибками, розрахованими авторами робіт. За наведеними у таблицях 3.24–3.27 ентальпійними властивостями розраховані відповідні ентальпійні характеристики реакцій орто-мета (о-м) та орто-пара (о-п) ізомеризації (таблиця 3.28).

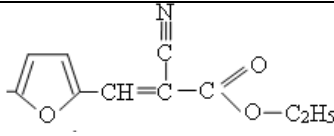
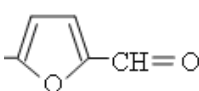
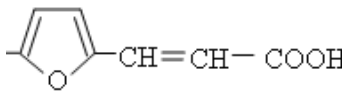
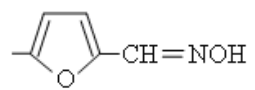
Таблиця 3.28

**Ентальпійні характеристики реакцій орто-мета (о-м) та орто-пара (о-п) ізомеризації (кДж/моль)**

X	$\Delta_{sub} H_{298,15}$		$\Delta_{vap} H_{298,15}$		$-\Delta_f H^0_{(298,15K)}$ (ТВ)		$-\Delta_f H^0_{(298,15K)}$ (Г)	
	о-м	о-п	о-м	о-п	о-м	о-п	о-м	о-п
-NO <sub>2</sub>	-5,6	1,4	-2,8	-8,3	-	-	-31,0	-34,7
-NO <sub>2</sub>	-8,5	-1,2	-	-	-25,0	-36,0	-33,5	-37,2
-OH	18,93	20,09	-	-	4,6	-2,5	23,3	11,1
-OH	-	-	-	-	-3,3	-10,0	-	-
-COOH	-1,0	11,0	-	-	-15,0	-28,0	-23,7	-27,7
-COOH	-8,7	0,3	-1,2	-4,2	-	-	-16,7	-17,6
-NH <sub>2</sub>	8,0	12,0	5,5	14,4	-8,2	-19,6	-0,5	-7,8
-CH <sub>3</sub>	-	-	0,8	5,0	-	-	-	-

-Cl	-	-	-0,2	1,0	-	-	-24,4	-22,0
-----	---	---	------	-----	---	---	-------	-------

Продовження таблиці 3.28

X	$\Delta_{sub}H_{298,15}$		$\Delta_{vap}H_{298,15}$		$-\Delta_fH^0_{(298,15K)}$ (ТВ)		$-\Delta_fH^0_{(298,15K)}$ (Г)	
	О-М	О-П	О-М	О-П	О-М	О-П	О-М	О-П
	-	-	9,2	28,2	-29,6	-58,2	-24,0	-20,0
	24,7	28,1	11,8	32,8	-9,6	-30,6	15,1	-2,5
	-	-	-	-	-16,1	-22,0	-30,2	-34,6
	24,2	21,2	-1,4	-1,5	-	-	-34,7	-39,5

На основі значень таблиці 3.28 побудовані графіки взаємозалежностей ентальпійних характеристик реакцій орто-мета (о-м) та орто-пара (о-п) ізомеризації (кДж/моль) (рис. 3.8 – 3.11). На графіках виділені ентальпії, визначені в даній роботі.

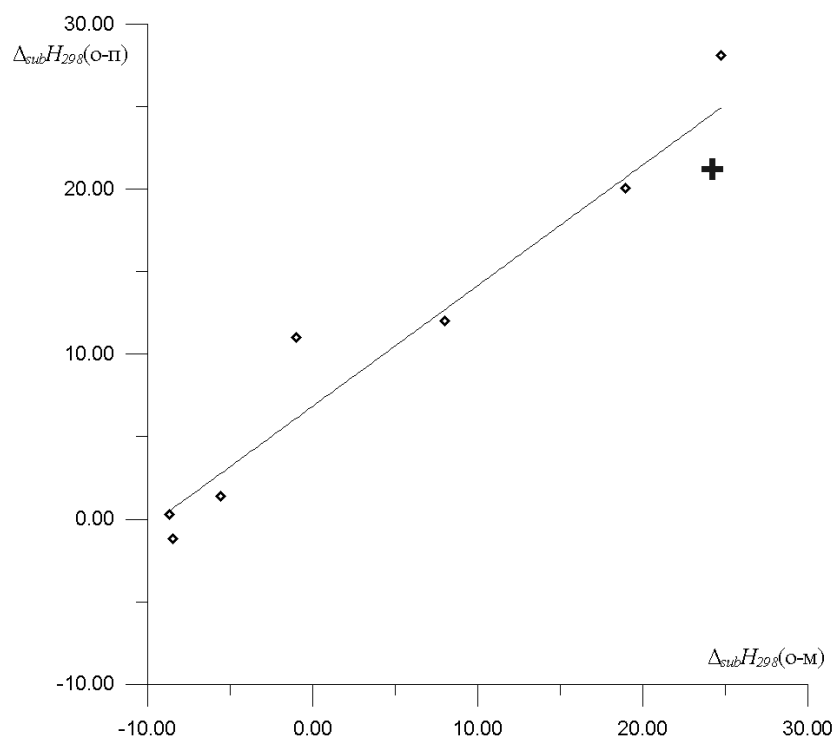


Рис. 3.8. Взаємозалежність ентальпій сублімації реакцій орто-пара та орто-мета ізомеризації для біфункційних нітропохідних бензолу

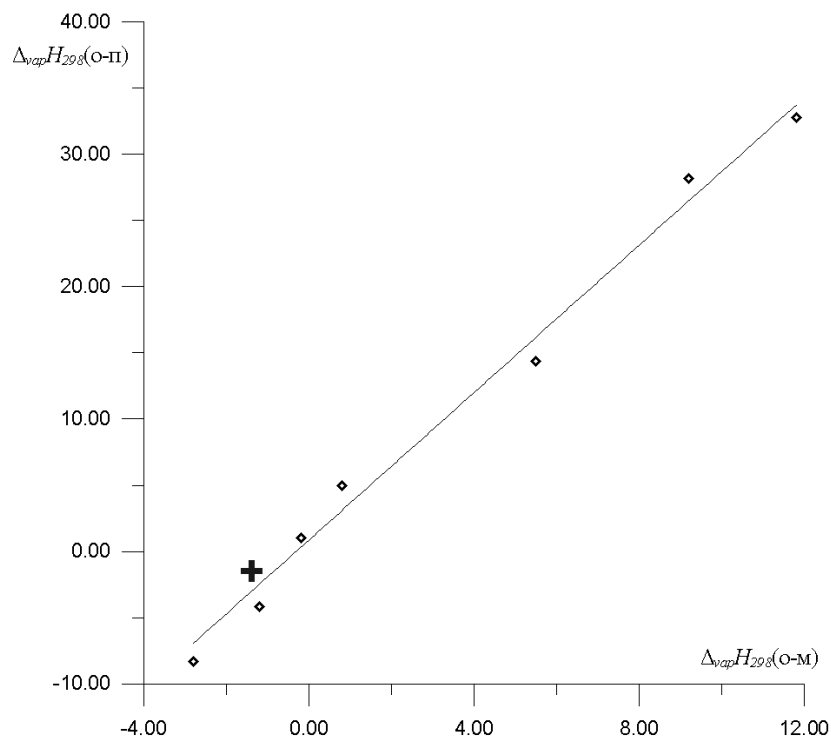


Рис. 3.9. Взаємозалежність ентальпій випаровування реакцій орто-пара та орто-мета ізомеризації для біфункційних нітропохідних бензолу

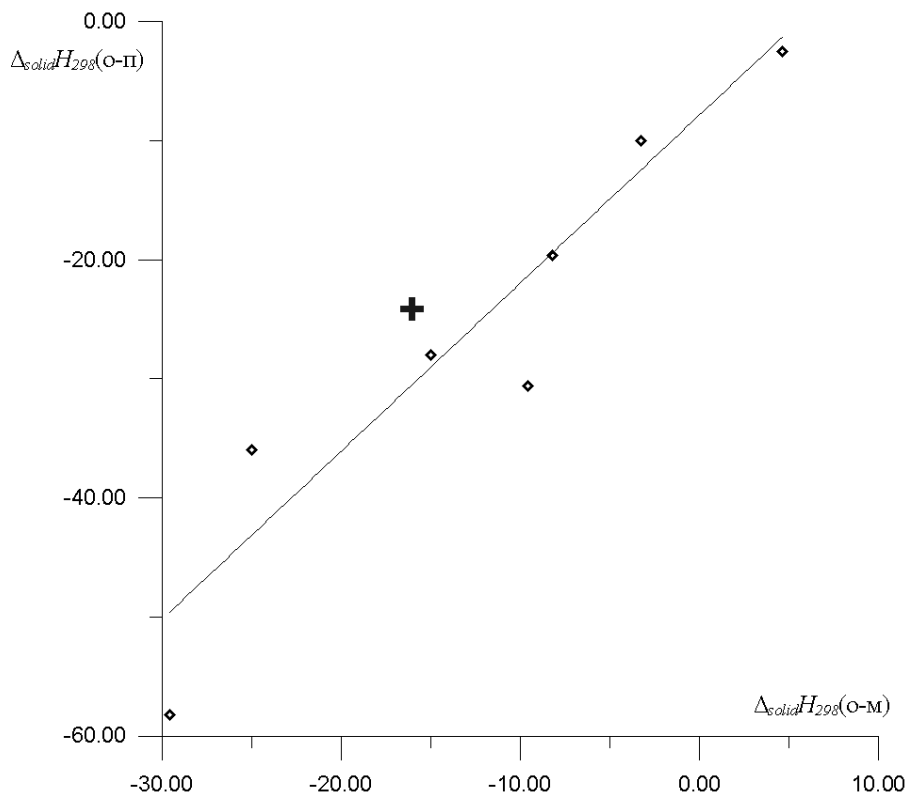


Рис. 3.10. Взаємозалежність ентальпій реакцій орто-пара та орто-мета ізомеризації для біфункційних нітропохідних бензолу в твердому стані

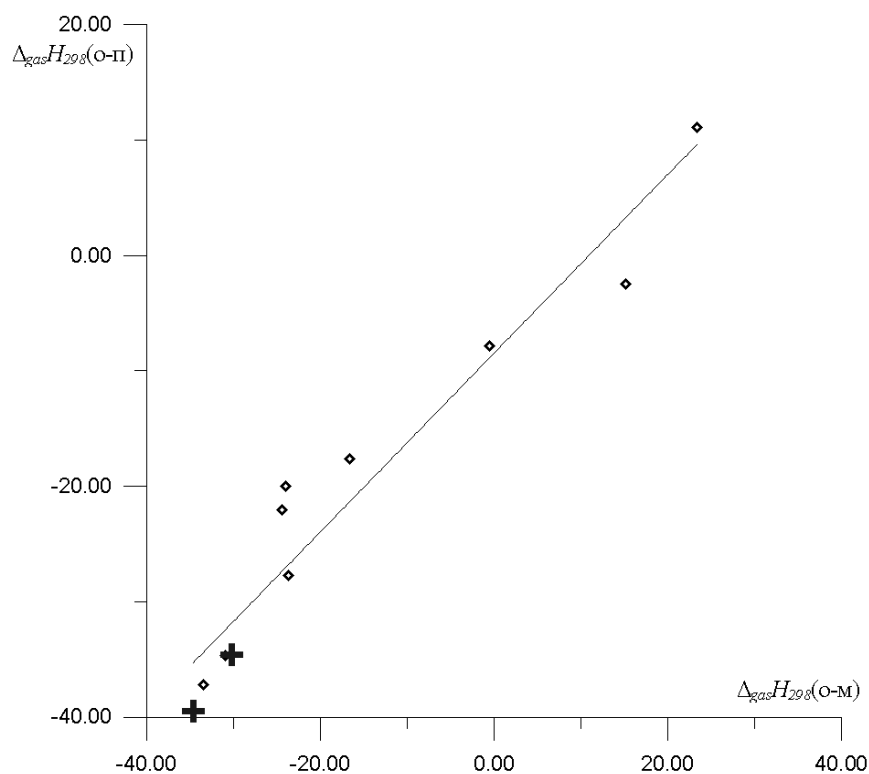


Рис. 3.11. Взаємозалежність ентальпій реакцій орто-пара та орто-мета ізомеризації для біфункційних нітропохідних бензолу в газоподібному стані. Одержані залежності описуються рівняннями прямих (3.21–3.24):

$$\Delta_{sub}H_{298.15}(O-P) = 6,853 + 0,732 \cdot \Delta_{sub}H_{298.15}(O-M); \rho=0,968 \quad (3.21)$$

$$\Delta_{vap}H_{298.15}(O-P) = 1,034 + 2,856 \cdot \Delta_{vap}H_{298.15}(O-M); \rho = 0,979 \quad (3.22)$$

$$\Delta_{solid}H_{298.15}(O-P) = -5,931 + 1,511 \cdot \Delta_{solid}H_{298.15}(O-M); \rho = 0,872 \quad (3.23)$$

$$\Delta_{gas}H_{298.15}(O-P) = -8,443 + 0,774 \cdot \Delta_{gas}H_{298.15}(O-M); \rho = 0,935 \quad (3.24)$$

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.

Отже, не дивлячи на складність впливу положення нітрогрупи на енергетичні зміни досліджених дизаміщених молекул бензену, встановлені

прямолинійні взаємозалежності ентальпійних властивостей їх позиційних переходів. Наявність таких закономірностей можна пояснити тим, що взаємодії однотипних груп спричиняють симбатні зміни ентальпійних характеристик.

Одержані в даній роботі залежності дають можливість розрахувати величини ентальпійних властивостей одного з ізомерів, для якого це не зроблено, або неможливо зробити експериментально, за даними відповідних величин для двох інших ізомерів.

### **3.10. Квантово-механічні розрахунки термодинамічних властивостей.**

Враховуючи складність експериментального визначення термодинамічних властивостей речовин, однією з актуальних задач сучасної квантової хімії стає надійне визначення енергетичних властивостей досліджених хімічних систем: теплових ефектів хімічних реакції, енергій дисоціації хімічних зв'язків, стандартних ентальпій утворення індивідуальних сполук. Проблема надійного розрахунку термодинамічного потенціалу речовини зводиться, в першу чергу, до точного розрахунку її повної енергії. Теоретичне її рішення відоме – максимально повне врахування енергії корельованого руху електронів в поєднанні з використанням повноцінного базисного набору дозволяє знизити похибку квантово-хімічного розрахунку майже до нуля. Однак, такого рівня складності розрахунку на сьогоднішній день можна досягнути лише для малих хімічних систем, які містять не більше десятка атомів. Приклади таких розрахунків наведені в [149–152]. Для хімічних сполук більших розмірів високорівневі методи розрахунку вимагають нереальних затрат комп'ютерних та часових ресурсів, тому на практиці використовуються квантово-хімічні методи помірної складності: метод Хартрі-Фока, різноманітні пост-хартрі-фоківські процедури (теорія збурень MP, методи конфігураційної взаємодії CI або об'єднаних кластерів CC), теорія функціоналу густини, композитні методи (наприклад, G2–G4, CBS, W1 і т.д.). Для розрахунку ентальпії утворення з повної енергії сполуки розроблений ряд підходів, в яких різними прийомами та з різною успішністю компенсується похибка, обумовлена недосконалістю конкретного квантово-хімічного методу. В науковій літературі, присвяченій термохімічним розрахункам із застосуванням

методів квантової хімії, спостерігаються суттєві розбіжності в використовуваних підходах та рівнях теорії [153].

В даній роботі ми виконували квантово-хімічні розрахунки в програмному забезпеченні Gaussian-09, використовуючи два методи: DFT: B3LYP/6-311G (++, 2pd, 3df) та G4. Розраховували повні ентальпії  $H_{total}$  дослідженої речовини (фурил-2-оксим), а також простих речовин, які приймають участь у реакції їх горіння: кисню (триплетна форма), вуглекислого газу, води та азоту. З цих величин за стехіометрією реакції розраховували теоретичну величину ентальпії згоряння сполук та порівнювали з експериментальною. Також враховували фазовий стан реагентів (кристалічний, рідкий чи газоподібний), так як усі квантово-хімічні розрахунки проводяться за відсутності міжмолекулярних взаємодій (газоподібний стан), а під час досліду досліджена речовина перебуває у кристалічному стані, а вода, що утворюється в процесі, - у рідкому. Результати розрахунків повних ентальпій сполук та ентальпій наведені у таблиці 3.29.

Таблиця 3.29

**Результати квантово-хімічних розрахунків (Хартрі/частинка)**

DFT: B3LYP/6-311G	$H_{total}$ (сполука)	-398,687905
	$H_{total}$ (O <sub>2</sub> )	-150,372433
	$H_{total}$ (CO <sub>2</sub> )	-188,645121
	$H_{total}$ (H <sub>2</sub> O)	-76,439416
	$H_{total}$ (N <sub>2</sub> )	-109,558494
	$\Delta_c H$	-0,960214
G4	$H_{total}$ (сполука)	-398,568658
	$H_{total}$ (O <sub>2</sub> )	-150,325202
	$H_{total}$ (CO <sub>2</sub> )	-188,584521
	$H_{total}$ (H <sub>2</sub> O)	-76,400910
	$H_{total}$ (N <sub>2</sub> )	-109,520299
	$\Delta_c H$	-0,909061

Для порівняння з експериментальним значенням ентальпії згоряння необхідно перерахувати у кДж/моль. 1 Хартрі/частинка = 627,5095·4,184 кДж/моль.

Ентальпія згоряння, розрахована методом DFT: B3LYP/6–311G, становить –2521 кДж/моль, методом G4 – –2387 кДж/моль, що суттєво відрізняється від значення, одержаного експериментально –2587 кДж/моль. Такі відхилення від експериментальних даних (46 та 200 кДж/моль) не дозволяють користуватись цими методами розрахунку для надійних термодинамічних досліджень. Також, варто зауважити, що час розрахунків для речовини становив 70 годин. Для розрахунку простої молекули води використаними методами необхідно 30 секунд, а для методу з високим рівнем теорії CCSD(Full) цей час зростає до 30 хвилин. Таким чином орієнтований час обчислень для фурил–2–оксиму становитиме 4200 годин. Для інших досліджених сполук, в яких кількість атомів ще більша, цей час буде експоненційно зростати. Використання методів з вищим рівнем теорії може суттєво зменшити відхилення, але на даний момент їх застосування для таких сполук неможливе.

### **3.11. Розрахунок ентальпій сольватації сполук та аналіз впливу природи розчинника на їх величину.**

Одним з прийомів визначення термодинамічних функцій процесів розчинення (*sol*) є розгляд циклу, який включає утворення газоподібних молекул з твердої сполуки – сублімація (*sub*) та їх перехід в розчин з утворенням сольватів – сольватація (*solv*) [154]. Відповідні термодинамічні співвідношення записують у вигляді наступних рівнянь для ентальпії (3.25) та ентропії розчинення (3.26)

$$\Delta_{sol}H = \Delta_{sub}H + \Delta_{solv}H \quad (3.25)$$

$$\Delta_{sol}S = \Delta_{sub}S + \Delta_{solv}S \quad (3.26)$$

Ентальпії та ентропії розчинення та сублімації визначали у різних температурних інтервалах. Для визначення та подальшого аналізу термодинамічних характеристик процесів сольватації необхідно звести їх до спільної температури. Для перерахунку ентальпії та ентропії розчинення необхідно мати величини зміни теплоємності системи під час процесу розчинення. Дані значення – відсутні, тому ентальпії та ентропії сублімації перераховані на середню температуру дослідів. Ця температура була визначена для кожної сполуки окремо, та була обраною такою, щоб мінімально відрізнитись від середніх температур досліджень в

кожному розчиннику. Ентальпію плавлення перераховували за рівнянням 3.18, а ентропію – за рівнянням 3.27:

$$\Delta_{sub}S_{Tsol} = \Delta_{sub}S_{Tsub} + (0.259 \pm 0.041) \cdot \ln(T_{sol}/T_{sub}) \quad (3.27)$$

Результати розрахунку ентальпій (кДж/моль), ентропій (Дж/моль·К) та енергій Гіббса (кДж/моль) процесів сольватації при середній температурі інтервалів досліджень розчинності наведені в таблиці 3.30.

Таблиця 3.30

**Термодинамічні параметри процесів сольватації досліджених сполук при температурах 300 – 310 К**

Розчинник	$T_{sol}$ , К	$\Delta_{solv}H_{Tsol}$	$\Delta_{solv}S_{Tsol}$	$\Delta_{solv}G_{Tsol}$	$x_2(T_{sol})$
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

## Продовження таблиці 3.28

Розчинник	$T_{sol}$ , К	$\Delta_{solv}H_{Tsol}$	$\Delta_{solv}S_{Tsol}$	$\Delta_{solv}G_{Tsol}$	$x_2(T_{sol})$
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. 2.3), яке характеризує здатність розчинника до протонізації, тобто захоплення атома водню і зростає хімічна спорідненість, яка характеризується енергією Гіббса, для досліджених нітрофенільних похідних (ОО, МО, ПО, ОК) (табл. 3.30). Для оксимів та кислот характерна наявність міжмолекулярних водневих зв'язків  $N:\cdots HO$  та  $O:\cdots HO$ , відповідно. Чим більша здатність розчинника до протонізації, тим більшу кількість цих зв'язків він може зруйнувати. Для β-(фурил-2)-проп-2-енової кислоти (К) спостерігається зростання хімічної спорідненості зі зменшенням діелектричної проникності в ряді розчинників ацетонітрил – пропан-2ол – етилацетат (табл. 2.3). На відміну від нітрофенільних похідних (ОО, МО, ПО, ОК) у β-(фурил-2)-проп-2-еновій кислоті (К) фурановий цикл не екранується з обидвох боків іншими частинами молекули, тому, імовірно, саме його взаємодія з розчинником є визначальною частиною процесу сольватації.

Крім того, ми встановили існування компенсаційного ефекту (пропорційна залежність між величинами  $\Delta_{solv}H = f(\Delta_{solv}S)$ ) для досліджених сполук у розчинниках (рисунок 3.12).

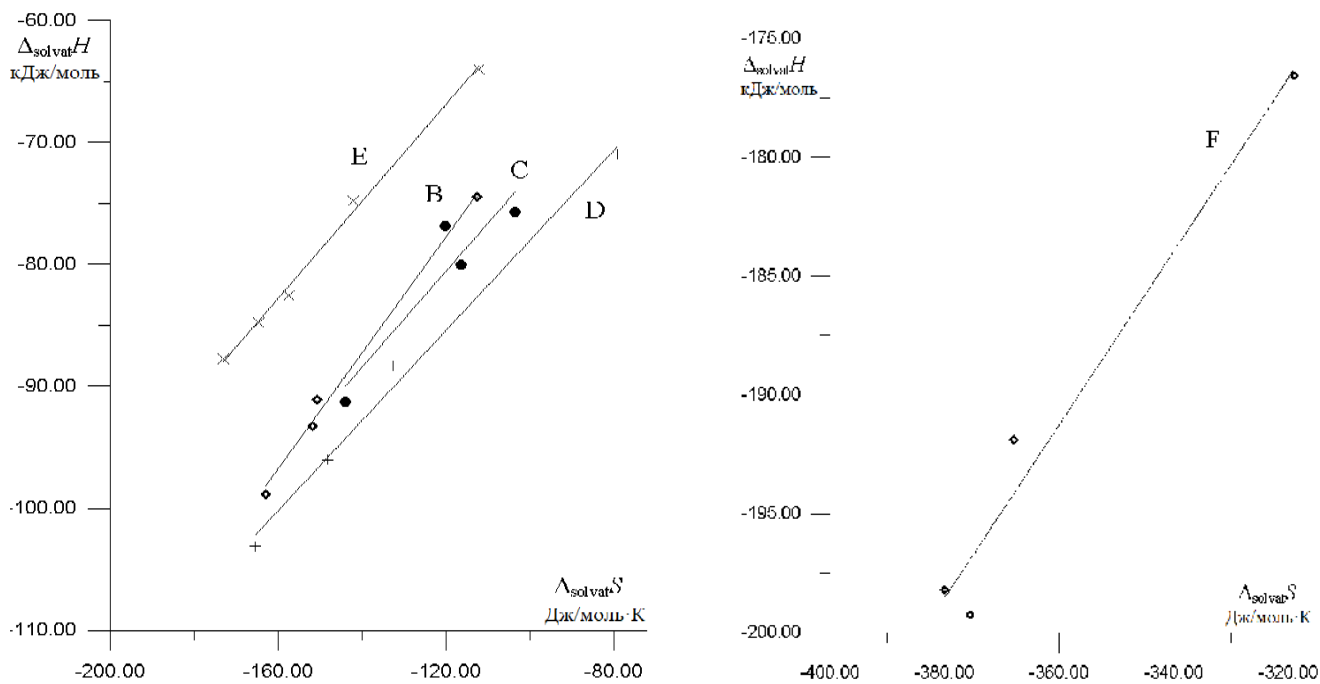


Рис. 3.12. Компенсаційний ефект між величинами  $\Delta_{\text{solvat}}H$  та  $\Delta_{\text{solvat}}S$  досліджених сполук у різних розчинниках .

Явище ентальпійно-ентропійної компенсації полягає у тому, що посилення взаємодії між молекулами спричиняє пониження конфігураційної свободи системи, а отже, і зменшення ентропії.

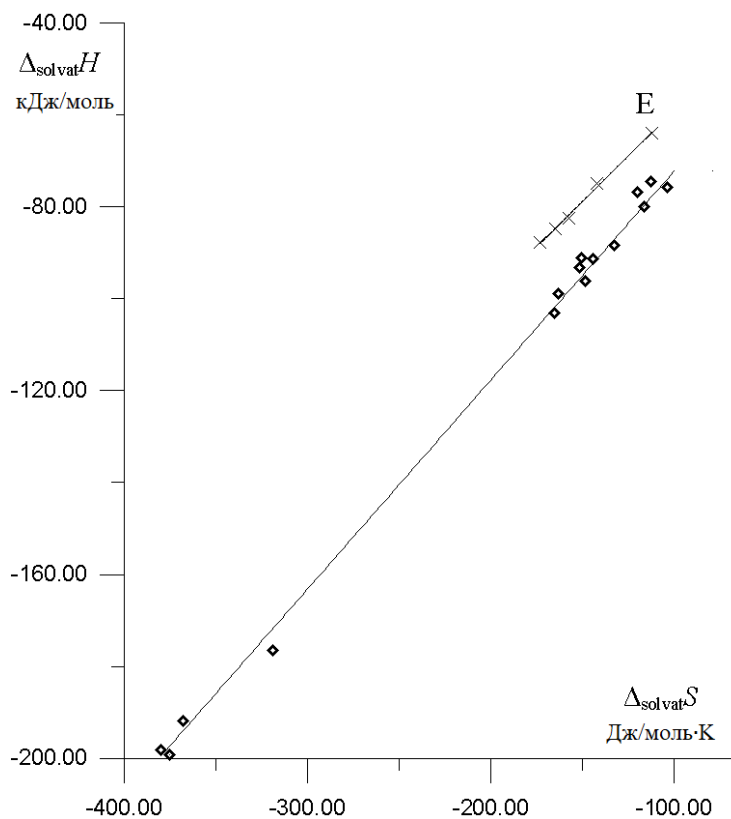


Рис. 3.13. Компенсаційний ефект в нітрофенільних сполуках

Для розгляду компенсаційного ефекту у всіх досліджених сполуках на одному графіку ми зменшили масштаб і представили на рис. 3.13. Можна побачити, що компенсаційний ефект спостерігається для всіх нітрофенільних сполук і задовільно апроксимується лінійним рівнянням  $\Delta_{solv}H = 454.631 * \Delta_{solv}S + -26.7516$ . Ця ж залежність для  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти (К) знаходиться осторонь від цієї спільної тенденції, що опосередковано може підтверджувати припущення про протікання процесу сольватації за механізмом, відмінним від відповідного для нітрофенільних похідних (ОО, МО, ПО, ОК).

## 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 Лебедєва-Мірошниченка ( $\Delta_{\text{vap}} H_{298.15}(\text{Cd}-(\text{Cd})(\text{NOH})(\text{H})) = 37,93$  кДж/моль).
4. Порівнянням експериментально одержаних ентальпій утворення з теоретично розрахованими визначені величини енергій напружень у молекулах досліджених сполук:
  - 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. P. and Pedley, J. B. Thermochemical Data of Organic Compounds. London: Chapman and Hall. 1986. 712 p.
2. Hastie, J. W., Bonnell, D. W., Plante, E. R., Horton, S. Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biochemical Systems, ed. M. A. V. R. da Silva (Dordrecht: Reidel). 1984. 845 p.
3. Aniruddha Datta, Suresh Walia, Balraj S. Parmar Some Furfural Derivatives as Nitrification Inhibitors, J. Agric. Food Chem. 2001. V. 49. P. 4726–4731.
4. Robert I. Meltzer, Arnold D. Lewis, John A. King Antitubercular Substances. IV. Thioamides. J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77(15). P. 4062–4066.
5. Om Prakash Pandey, Soumitra Kumar Sengupta, Ruchi Chandra Efficacy of organophosphorus derivatives containing oximes against fungal pathogens of sugarcane. EJEAFChe. 2006. V. 5(5). P. 1515-1521.
6. David J. Ager The synthesis of 2,5-disubstituted furans Tetrahedron Letters. 1983. V. 24(49). P. 5441-5444.
7. Патент US4207319 Thienyl or furyl phenyl O-hetero amino alkyl oximes and use thereof / A. P. Bessin, J. Laforest, G. Thuillier; заявник і власник патенту Albert Rolland S.A.; заявлено 14.04.1978; опубл. 10.06.1980.
8. Патент DE2449205 A1. Diaromatische o-(aminoalkyl)-oxime, verfahren zu ihrer herstellung und sie enthaltende arzneimittelzubereitungen / G. Thuillier, J. Laforest, P. Bessin; заявник і власник патенту Centre Europeen de recherches pharmacologiques, S.A.R.L. Arcueil Serpha; заявлено 16.10.1974; опубл. 24.04.1975.
9. Патент DE2922799 A1. Neue zwischenprodukte fuer die herstellung von diaromatischen o-(aminoalkyl)oximen / J. Laforest; заявник і власник патенту Albert Rolland S.A.; заявлено 05.06.1979; опубл. 13.12.1979.
10. Патент CA2163175. Anti-viral aromatic o-alkylated oximes, ethers and thioethers / W.G.Brouwer; заявник і власник патенту Crompton Co./CIE; заявлено 17.11.1995; опубл. 31.05.1996.
11. Патент РФ2039044. Производные акриловой кислоты. В. М. Энтони; Дж. М. Клаф; П. Дефрейн; К. Р. Э. Годфри; П. Дж. Кроули; Я. Фергусон; М. Г. Хичингс;

заявник і власник патенту Імперіал Кемікал Індастріз ПЛС; заявлено 10.12.1991; опубл. 09.07.1995.

12. F. Považanec, J. Kováč Furan derivatives. CXXXV. Anhydrides of 3-(5-nitro-2-furyl)acrylic acid as starting materials for the synthesis of 1-(5-nitro-2-furyl)-2-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)ethenes. Chem. zvesti. 1979. V. 33(6). P. 798-802.

13. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ. 1964. Ч.2. 252с.

14. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К. Термохимия нитросоединений. М: Наука. 1970. 168с.

15. Сталл Д.Р., Вестрам Е.Ф., Зинке Ж.С. Химическая термодинамика органических соединений. М: Мир. 1971. 808с.

16. A.S. Shipilova, A.V. Knyazev, E.V. Gusarova Combustion calorimetry of hydrocortisone acetate and analysis of the thermodynamic functions of steroids. Proceedings of International Conference "Thermodynamics 2015". 15-18 september 2015. Copenhagen, Denmark.

17. S.V. Blokhina, M.V. Ol'khovich, A.V. Sharapova, T.V. Volkova, G.L. Perlovich Thermodynamic sublimation of antitubercular drugs: pyrazinamide and hydrazides isonicotinic acid. Abstracts of XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2015. 22-26 June 2015. Nizhni Novgorod, Russia.

18. Руководство для публикации данных по термодинамике. Ж. физ. хим. 1973. Т. 47(9). С. 2459-2465.

19. Копнышев С.Б. Стандартные энтальпии сгорания и образования аминокислот и комплексонов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Иваново. 1989. 15с.

20. Wilson S.R., Watson I.D, Malcolm G.N. Enthalpies of Combustion L- histidine. J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11(9). P. 911.

21. Волков А.В. Стандартные энтальпии сгорания и образования кислород и азотсодержащих органических соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Иваново. 1996. 14с.

22. William D. Good Enthalpies of Combustion of Nine Organic Nitrogen Compounds Related to Petroleum. J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17(1). P. 28-31.

23. Гутнер Н.М., Масалитинова Т.Н., Моньякова О.Н., Лебедева Н.Д. Термодинамика органических соединений. Горький. 1982. С. 46-49.
24. Majer V., Svoboda V., Koubek J., Pick J. Temperature dependence of heats of vaporization saturated vapor pressures and cohesive energies for a group of amines. Collect. Czech. Chem. Commun. 1974. V. 44(12). P. 3521-3528.
25. Minadakis Christos, Sabbah Raphael Thermodynamique de composés azotés. VIII. Etude thermochimique de la diethanolamine et de la triethanolamine et de la réaction de réduction de l'eau par celle. Thermochim. Acta. 1982. V. 55(2). P. 147-159.
26. Suradi S., Hacking J.M., Pilcher G., Gumrukcu I., Lappert M.F. Enthalpies of combustion of five sterically hindered amines. J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13(9). P. 857-861.
27. Воробьева В.П., Мирошниченко Е.А. Энтальпии фазовых переходов производных мочевины. V Всесоюзная конференция по термодинамике органических соединений. Куйбышев. 1987. С. 196.
28. Simirsky V.V., Kabo G.J., Frenkel M.L. Additivity of the enthalpies of formation of urea derivatives in the crystalline state. J. Chem. Thermodyn. 1987. V. 19(11). P. 1121-1127.
29. Contineanu I, Bretcanu D, Marchidan D. The enthalpies of combustion and formation of 1,2 – diaminobenzene, urea and 2-oxybenzylimidazole. 2-nd Nat. Congr. Chem. Bucharest. 1981. Abstr. Part 2. P. 575-576.
30. Мирошниченко Е.А., Воробьева В.П., Игошин И.А., Лебедев Ю.А. Энтальпии парообразования нитроалканов. IV Всесоюзная конференция по термодинамике органических соединений. Куйбышев. 1985. С. 33.
31. Калашникова Л.А., Розанцев Э.Г., Чайкин А.М. Давление насыщенного пара некоторых свободных радикалов. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 5. С. 800-805.
32. Лебедев Ю.А., Розанцев Э.Г., Калашникова Л.А., Лебедев В.П., Нейман М.Б., Апин А.Я. Термохимическое изучение некоторых свободных радикалов и соответствующих им гидридов. Докл. АН СССР. 1966. Т. 68(1). С. 104-105.

33. J. A. Young, J. E. Keith, P. Stehle, W, C. Dzombak, H. Hunt Heats of Combustion of Some Organic Nitrogen Compounds. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1956. V. 48(8). P. 1375-1378.
34. A.A. Kozyro, G.J. Kabo, V.S. Krouk, M.S. Sheiman, I.A. Yursha, V.V. Simirsky, A.P. Krasulin, V.M. Sevruk, V.I. Gogolinsky Thermodynamic properties of cyclohexanone oxime. *J. Chem. Thermodyn.* 1992. V. 24. P. 883-895.
35. Landrieu, Ph. *Thermochimie. - Chaleur de formation des oximes.* C.R. Acad. Sc. Paris. 1905. V. 140. P. 867-870.
36. Van-chin-syan Yu.Ya., Kochubei V.V., Sergeev V.V., Raevskii Yu.A., Gerasimchuk S.I., Kotovich Kh.Z. Thermodynamic properties of some acids and aldehydes of the acrylic series. *Sov. J. Chem. Phys. (Engl. Transl.)*. 1996. V. 70. P. 1789-1794.
37. Zavoianu D., Ciocazan I., Moga-Gheorghe S., Bornaz C. Structure and reactivity of acids. Heats of combustion and formation of some phenylacrylic acids. *Rev. Chim. (Bucharest)*. 1990. V. 41. P. 234-236.
38. Huang Wei-Jun, Chen Su-Ming, Tan Fu, Yang Zhen-Xiang Study on Thermodynamic Characteristics of Cinnamic Acid Derivatives. *Acta Phys. Chim. Sin.* 1994. V. 10(2). P. 151-153.
39. Roth W.A., Stoermer R. Physikalisch-chemische untersuchungen an aromatischen stereoisomeren sauren 1. *Chem. Ber.* 1913. V. 40. P. 260-280.
40. Landrieu P., Baylocq F., Johnson J.R. Etude thermochimique dans la serie furanique. *Bull. Soc. Chim. France*. 1929. V. 45. P. 36-49.
41. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия. 1975. 535с.
42. Stull D.R., Sinke G.S. Thermodynamic properties of the Elements. American Chemical Society. Washington D.C. 1956. P. 19.
43. Hultgreen R., Orr R.L., Anderson Ph.D., Kelly K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. John Wiley & Sons, New York-London. 1967. 963p.
44. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Т. 1-4. М.:“Металлургия”. 1960-1966.

45. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Таблицы некоторых термодинамических свойств веществ. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 34. М. 1961.
46. Введенский А.А. Термодинамические расчёты нефтехимических процессов. М.: Гостоптехиздат. 1960. 577с.
47. Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР. 1961. 396с.
48. Ehlers J. G., Gordon S., Heibel S., Mc Bride B. J. Thermodynamic Properties to 6000°K for 210 Substances Involving the First 18 Elements. NASA. Washington. 1963. 332p.
49. Lewis G.N., Rendall M. Thermodynamics. 2<sup>nd</sup> ed., revised by Pitzer K.S., Brewer L. New York. 1961. 255p.
50. Rossini F.D. Properties of Titanium Compounds and Related Substances. Pittsburgh. 1956. 85p.
51. Kelley K.K., Alla D. Mah Metallurgical thermochemistry of titanium US Bur. Mines Rep. Invest. 1959. V. 5490. P. 23-24.
52. De Sorbo W. Low Temperature Heat Capacity of Ceylon Graphite J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77(18). P. 4713-4715.
53. De Sorbo W., Tyler W.W. T<sub>2</sub>-dependence of the low-temperature specific heat of gallium J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1660-1665.
54. Boehm H.P., Coughlin R.W. Enthalpy difference of hexagonal and rhombohedral graphite. Carbon. 1964. V. 2. P. 1-6.
55. Гаджиев С.Н. Журнал физической химии. 1966. Т. 40. С. 241-246.
56. Feber R.C., Herrick C.C. Ideal gas thermodynamic functions of terbium, erbium, thulium, and plutonium J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12(1). P. 85-89.
57. В.С. Юнгман, Л.В. Гурвич, Н.П. Ртищева Состав и термодинамические свойства продуктов сгорания метана с ионизирующими добавками. ТВТ. 1966. Т. 4(4). С. 507–512.
58. W. A. Chupka and J. Berkowitz Photoionization of ethane, propane, and n-butane with mass analysis J. Chem. Phys. 1967. V. 47(8). P. 2921-2933.

59. Spedding F.H., McKeown J.J., Daane A.H. The high temperature thermodynamic functions of cerium, neodymium and samarium J. Phys. Chem. 1960. V. 64(3). P. 289-294.
60. Orr R.L., Chipman J. Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics J. Trans. Met. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 630.
61. Чеховский В.Я. Инф.-физ. журн. 1962. Т. 5(6). С. 43-48.
62. В.А. Кириллин, А.Е. Шейндлин, В.Я. Чеховской, И.А. Жукова Экспериментальное определение энтальпии ниобия в интервале температур 600–2600К. ТВТ. 1965. Т. 3(3). С. 395-400.
63. Кириллин В.А. ЖФХ. 1963. Т. 37. С. 2249-2256.
64. McDonald R.A. Enthalpy, heat capacity, and heat of fusion of aluminum from 366 to 1647K. J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12(1). P. 115-118.
65. Кантор П.Б., Красовницкая Р.И., Кисель А.Н. Определение энтальпии и удельной теплоемкости бериллия в интервале 600-2200° К. Физ. мет. и металловед. 1960. Т. 10. С. 835-837.
66. Лебедев Ю А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука. 1981. 216 с.
67. Coriana S., Marchesan D., Gauss J., Hättig C., Helgaker T., Jørgensen P. The accuracy of ab initio molecular geometries for systems containing second-row atoms. J. Chem. Phys. 2005. V.123. P. 184107-184107.
68. Helgaker T., Jørgensen P., Olsen J. Molecular Electronic-Structure Theory. Chichester: Wiley. 938p.
69. Туровцев В.М. Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур. Дис. ... д. физ.-мат. наук: 02.00.04. Тверь. 2014. 331с.
70. Хайкин Л. С., Грикина О. Е., Абраменков А. В., Степанов Н. Ф. Равновесные конформации и стереохимическая нежесткость формамида, карбамоилхлорида и их N, N-диметилзамещенных. Жур. Физич. химии. 2005. Т.79(4). С. 693-701.

71. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, M. A. Varfolomeev, V. V. Turovtsev, Y. D. Orlov Thermochemical Properties of Formamide Revisited: New Experiment and Quantum Mechanical Calculations. *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56(11).P. 4183–4187.
72. М. Ю. Орлов, В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов Зависимость расчетных значений длин связей от метода расчета и базиса. *Вестник Башкирского университета*. 2008. Т. 13(3). С. 758-760.
73. В.В. Туровцев, И.В. Степников, А.Н. Кизин, Ю.Д. Орлов Квантово-химическое исследование термодинамических свойств изомеров  $\text{CNOH}_3$ . *Журнал Физической Химии*. 2007. Т. 81(2). С. 382-384.
74. В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, И.А. Петров, А.Н. Кизин, Ю.А. Лебедев Расчет физико-химических свойств формамидильных радикалов методом функционала плотности. *Журнал Физической Химии*. 2008. Т. 82(5). С. 891-895.
75. Pankratov A.N. Electronic Structure and Reactivity of Inorganic, Organic, Organoelement and Coordination Compounds: An Experience in the Area of Applied Quantum Chemistry. *Quantum Chemistry Research Trends*. Ed.: M. P. Kaisas. New York: Nova Science Publishers Inc. 2007. P. 57-125.
76. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem*. 1993. V.14. P. 1347–1363.
77. R. G. Parr, W. Yang Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford : Oxford University Press. 1989. 333p.
78. Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности. *Успехи физ. наук*. 2002. Т. 172(30). С. 336–348.
79. Авилов А. С., Цирельсон В. Г. Прецизионная электронография и ее применение в физике и химии твердого тела. *Кристаллография*. 2001. Т.46(4). С. 621-636.
80. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа. 1971. 416с.
81. Попов М.М. Термометрия и калориметрия. М.: Изд-во МГУ. 1954. 944с.

82. Дібрівний В.М. Хімічна термодинаміка бор-,силіцій- та нітрогеновмісних органічних пероксидів. Дис... доктора хім. наук : 02.00.04. Львів. 2008. 390с.
83. Олейник Б.Н. Точная калориметрия. М.: Изд-во стандартов. 1973. 208с.
84. Пименова С.М. Термохимические исследования углеводородов с малыми циклами и некоторых их производных: Автореф.дис... к-та хим. наук: 02.00.04. МГУ. М. 1981. 16 с.
85. Rossini F. D. Experimental Thermochemistry N.Y., London: Interscience Publishers Inc. 1956. V. 2. 326p.
86. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ. 1964. Ч. 2. 252с.
87. Свидетельство на стандартный образец “Бензойная кислота К-1” по стандартному реестру мер и измерительных приборов СССР. Раздел “Стандартные образцы” М.: Изд-во стандартов. 1978. 60с.
88. Александров Ю.И. Новое значение энергии сгорания бензойной кислоты. Тезисы докладов III Всес. конф. по термодин. орг. соед. Горький. 1982. С. 3-4.
89. Корнилов А.Н., Лебедев О.Л., Скуратов С.М. Стандартная теплота образования органических соединений. Ж. физ. хим. 1964. Т. 38(11). С. 2013-2018.
90. Knudsen M. Die gesetze der molecularströmung und der inneren reibungsströmung der gase durch röhren. Ann. Phys. 1909. V. 28. P. 75-105.
91. Knudsen M. Experimentelle bestimmung des druckes gesättigter queckilberdämpfe bei 0° und höheren temperaturen. Ann. Phys. 1909. V. 29. P. 179-193.
92. Голубцов И.В. Эффузионный метод Кнудсена: конструкция экспериментальной установки. Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1972. Вып. 6. С. 343-399.
93. Голубцов И.В., Дронин А.А. Оптимизация эффузионной камеры для термодинамического эксперимента. Химическая термодинамика: экспериментальные исследования. М.: Изд-во МГУ. 1984. С. 296-315.
94. Ribeiro da Silva M.H.V., Monte M.J.S. The construction, testing and use of a new Knudsen effusoin apparatus. Thermochim. Acta. 1991. V. 171. P. 169-183.

95. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука. 1981. 216с.
96. Баев А.К. Химия газогетерогенных систем элементарноорганических соединений. Минск: Изд-во Наука и техника. 1987. 175с.
97. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970. 208с.
98. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: изд-во АН СССР. 1961. 396с.
99. De Kruif G.G. The use of a simultaneous torsion and mass-loss effusion apparatus for determining vapour pressures and sublimation enthalpies. Thermochem. and its applic. to chem. biochem. systems. Proc. NATO Adv. Study Inst. Thermochem. Today: D. Reidel publishing company. 1984. P. 143-156.
100. Carson A.S. The measurement of vapour pressure. Thermochem. and its applic. to chem. biochem. systems. Proc. NATO Adv. Study Inst. Thermochem. Today: D. Reidel publishing company. 1984. P. 127-141.
101. Приселков Ю.А., Сапожников Ю.А., Цепляева А.В., Карелин В.В. Методика проведения эффузионных измерений. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1960. Т. 3(5). С. 447-451.
102. Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я. Давление насыщенного пара мочевины в интервале температур 329–403 К. Ж. прикл. химии. 1987. Т. 60(1). С. 104-108.
103. Kennard E.H. Kinetic theory of gases with an introduction to statistical mechanics. N.Y.. 1938. 456р.
104. Лозгачев В.И. О методике эффузии для измерения упругости пара. Ж. физ. хим. 1963. Т. 37(4). С. 644-646.
105. Мурадов В.Г. О влиянии коэффициента испарения и геометрии камеры Кнудсена на величину измеряемого давления. Ж. физ. хим. 1967. Т. 41(12). С. 2353-2355.

106. Ожегов П.И. К вопросу о применении эмпирических выражений для обработки экспериментальных данных эффузионных измерений. Ж. физ. хим. 1973. Т. 47(10). С. 1837-1838.
107. Pound G.M. Selected values of evaporation and condensation coefficients for simple substances. J. Phys. And Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. P. 135-146.
108. Somorjai G.A. Mechanism of sublimation. Structural and chemical rearrangements at the vaporizing surface control. Science. 1968. V. 162. P. 755-760.
109. F. Paulic, G. Paulic, Z. Erdey. Derivatography. A Complex Method in Thermal Analysis. Talanta. 1966. V. 13(10). P. 1405-1430.
110. У. Уэндладт Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 526с.
111. И.Б. Собечко, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, В.В. Кочубей Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот Журнал физической химии. 2014. Т. 88(12). С. 1885-1892.
112. Кочубей В.В., Собечко И.Б., Величковская Н.И. Энтальпии плавления фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот Труды XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). 23-28 сентября 2013 г. Санкт-Петербург: 2013. С. 312.
113. Райд К. Курс физической органической химии. М.: Мир. 1972. 575с.
114. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 J. Chem. Thermodynamics. 1978. V. 10. P. 903.
115. J.S. Chickos, W.E. Acree Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880-2002. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32(2). P. 519-878.
116. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия. 1984. 168с.
117. Собечко И.Б., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В., Прокоп Р.Т., Величковская Н.И., Горак Ю.И., Дибривный В.Н., Обушак М.Д. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот. Журнал физической химии. 2014. Т. 88(12). С. 1885-1892.
118. Benson S.W. Bond Energies. J. Chem. Educ. 1965. V. 42. P. 502-518.

119. Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов Органічна хімія. Львів: Центр Європи. 2001. 864с.
120. Verevkin S.P. Thermodynamic Properties of Branched Alkylsubstituted Benzenes. *J. Chem. Thermodynam.* 1998. V. 30(8). P. 1029-1040.
121. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А., Кнобель Ю.К. Термохимия нитро-соединений. М.: Наука. 1970. 216с.
122. Sergey P. Verevkin Thermochemistry of nitro compounds. Experimental standard enthalpies of formation and improved group-additivity values. *Thermochim. Acta.* 1997. V. 307. P. 17-25.
123. Lebedeva N.D., Ryadnenko V.L., Kuznetsova I.N. Heats of combustion and enthalpies of formation of certain aromatic nitro-derivatives. *Russ. J. Phys. Chem.* (Engl. Transl.). 1971. V. 45. P. 549.
123. Kudchadker S.A. Ideal gas thermodynamic properties of phenol and cresols. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1978. V. 7. P. 417-423.
125. Verevkin S.P., Emel'yanenko V.N., Klamt A. Thermochemistry of Chlorobenzenes and Chlorophenols: Ambient Temperature Vapor Pressures and Enthalpies of Phase Transitions. *J. Chem. Eng. Data.* 2007. V. 52(2). P. 499-510.
126. Platonov V.A., Simulin Yu.N. Experimental determination of the standard enthalpies of formation of polychlorobenzenes. II. Standard enthalpies of formation of dichlorobenzenes. *Russ. J. Phys. Chem.* (Engl. Transl.). 1984. V. 58. P. 1630-1632.
127. Sabbah R., Buluku E.N.L.E. Thermodynamic study of three isomers of dihydroxybenzene. *Can. J. Chem.* 1991. V. 69. P. 481-488.
128. Sabbah R., Gouali M. Energetics of intra- and inter-molecular bonds in the three nitrophenols. *Aust. J. Chem.* 1994. V. 47. P. 1651-1660.
129. Sabbah R., Le T.H.D. Etude thermodynamique des trois isomeres de l'acide hydroxybenzolique. *Can. J. Chem.* 1993. V. 71. P. 1378-1383.
130. Perlovich G.L., Volkova T.V., Manin A.N., Bauer-Brandl A. Extent and mechanism of solvation and partitioning of isomers of substituted benzoic acids: A thermodynamic study in the solid state and in solution. *J. Pharm. Sci.* 2008. V. 97(9), P. 3883-3896.

131. Steele W.V., Chirico R.D., Nguyen A., Knipmeyer S.E. The thermodynamic properties of 2-methylaniline and trans-(R,S)-decahydroquinoline. *J. Chem. Thermodyn.* 1994. V. 26(5). P. 515-544.
132. Draeger J.A. Chemical-thermodynamic properties of molecules that undergo inversion. II. The methylanilines. *J. Chem. Thermodyn.* 1984. V. 16. P. 1067-1073.
133. Stephenson R.M., Malanowski S. *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds.* Elsevier. 1987. 552p.
134. Johnson W.H., Prosen E.J., Rossini F.D. Heats of combustion and isomerization of the eight C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> alkylbenzenes. *J. Res. NBS.* 1945. V. 35. P. 141-146.
135. Nishiyama K., Sakiyama M., Seki S. Enthalpies of combustion of organic compounds. V. 3- and 4-nitroanilines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983. V. 56. P. 3171-3172.
136. Masalitinova T.N., Oleinikova T.P., Ryadnenko V.L., Kiseleva, N.N., Lebedeva N.D. Thermal effects of the hydrogenation of chloronitrobenzenes. *J. Appl. Chem. USSR.* 1981. V. 54. P. 1551-1554.
137. Lenchitz C., Velicky R.W., Silvestro G., Schlosberg L.P. Thermodynamic properties of several nitrotoluenes. *J. Chem. Thermodyn.* 1971. V. 3. P. 689-692.
138. Colomina M., Jimenez P., Roux M.V., Turrion C. Propiedades termoquimicas de derivados del acido benzoico. XIII. Presiones de vapor y entalpias de sublimacion y formacion de los acidos toluicos. *An. Quim.* 1986. V. 82. P. 126-130.
139. Colomina M., Jimenez P., Perez-Ossorio R., Turrion C. Thermochemical properties of alkylbenzoic acids VI. Enthalpies of combustion and formation of the o-, m-, and p-ethylbenzoic acids. *J. Chem. Thermodyn.* 1976. V. 8. P. 439-444.
140. Biddiscombe D.P., Handley R., Harrop D., Head A.J., Lewis G.B., Martin J.F., Sprake C.H.S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part XIII. Preparation and physical properties of pure ethylphenols. *J. Chem. Soc.* 1963. P. 5764-5768.
141. Karyakin N.V., Rabinovich I.B., Sokolov L.B. Thermodynamics of the synthesis of isomeric poly(phenylenephthalamides). *Vysokomol. Soedin. Ser. B.* 1978. V. 20. P. 662-666.

142. Nabavian P.M., Sabbah R., Chastel R., Laffitte M. Thermodynamique de composés azotés. II. Etude thermochimique des acides aminobenzoïques, de la pyrimidine, de l'uracile et de la thymine. *J. Chim. Phys.* 1977. V. 74. P. 115-126.
143. Colomina M., Jimenez P., Roux M.V., Turrion C. Thermochemical properties of benzoic acid derivatives VII. Enthalpies of combustion and formation of the o-, m-, and p-methoxy-benzoic acids. *J. Chem. Thermodyn.* 1978. V. 10. P. 661-665.
144. Sabbah R., Rojas Aguilar A. Etude thermodynamique des trois isomères de l'acide chlorobenzoïque. Partie II. *Can. J. Chem.* 1995. V. 73. P. 1538-1545.
145. Sabbah R., Gouali M. Energetique des liaisons inter et intramoléculaires dans les trois isomères de l'aminophénol. *Can. J. Chem.* 1996. V. 74. P. 500-507.
146. Sabbah R., Gouali M. Energetics of intra- and inter-molecular bonds in the three nitrophenols. *Aust. J. Chem.* 1994. V. 47. P. 1651-1660.
147. 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. V. 9(67).
148. Кос Р.В., Собечко І.Б., Горак Ю.И. Сергеев В.В., Гошко Л.В. Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти. *Вопросы химии и химической технологии.* 2016. Т. 2(111). С. 15-20.
149. Ruscic B. Active Thermochemical Tables: Sequential Bond Dissociation Enthalpies of Methane, Ethane, and Methanol and the Related Thermochemistry. *Journal of Physical Chemistry A.* 2002. V. 119(28). P. 7810–7837.
150. Ruscic B., Pinzon R. E. Morton M. L., Srinivasan N. K., Su M.-C., Sutherland J. W., Michael J. V. Active Thermochemical Tables: Accurate Enthalpy of Formation of Hydroperoxyl Radical,  $\text{HO}_2^+$  *Journal of Physical Chemistry A.* 2006. V. 110(21). P. 6592-6601.
151. Denis P. A., Ornellas F. R. Theoretical Characterization of Hydrogen Polyoxides:  $\text{HOOH}$ ,  $\text{HOOOH}$ ,  $\text{HOOOOH}$ , and  $\text{HOOO}$ . *Journal of Physical Chemistry A.* 2009. Vol. 113(2). P. 499-506.

152. Talipov M. R., Timerghazin Q. K., Safiullin R. L., Khursan S. L. No Longer a Complex, Not Yet a Molecule: A Challenging Case of Nitrosyl O-Hydroxide, HOON. *Journal of Physical Chemistry A*. 2013. V. 117(3). P. 679-685.

153. Хурсан С. Л. Сопоставительный анализ теоретических методов определения термодинамических характеристик органических соединений. *Вестник Башкирского ун-та*. 2014. Т. 2. С. 395-402.

154. B. Solomonov, A. Varfolomeev, R. Nagrimanov, V. Novikov, A. Buryurov, Yu. Fedorova, T. Mukhametzyanov New method for determination of vaporization and sublimation enthalpy of aromatic compounds at 298.15K using solution calorimetry technique and group-additivity scheme. *Thermochem. Acta*. 2015.V. 622. P. 88-96.

# ДОДАТКИ

## Список публікацій здобувача

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  $\beta$ -[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. A. 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 калібруванні калориметричної та ефузійної установок).*
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.

## Результати калориметричних досліджень

Таблиця Б.1

Результати експериментального визначення енергетичних еквівалентів  
калориметричних систем

$m_{\text{бк}}, \text{Г}$	$\Delta T, \text{В}$	$q_{\text{н}}, \text{Дж}$	$q_{\text{к}}, \text{Дж}$	$q_{\text{с}}, \text{Дж}$	$W, \text{Дж/К}$	$m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$
Посудина №1493						
0,38137	0,665732	124,3	13,0	32,3	15298	0,9998
0,2743	0,479807	118,4	6,5	26,2	15306	0,9999
0,345955	0,604617	145,2	1,8	17,2	15304	1,0000
0,359845	0,629209	135,1	8,3	26,4	15307	0,9996
0,43408	0,756796	119,5	10,6	29,5	15309	0,9995
0,30235	0,527847	92,5	7,1	21,0	15295	0,9995
$W_c = 15303 \pm 6 \text{ Дж/В}$						
Посудина №1488						
0,292925	0,525390	107,7	7,7	22,0	14916	0,9995
0,25133	0,450886	97,9	7,1	30,0	14901	1,0000
0,262235	0,471284	96,9	8,3	18,4	14893	0,9995
0,25271	0,453664	91,6	8,9	25,3	14891	0,9994
0,197455	0,355699	91,0	4,1	16,6	14895	0,9996
0,26698	0,478479	90,8	7,7	21,1	14911	0,9997
$W_c = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$						

## Результати експериментального визначення енергій згоряння сполук

$m_{\text{реч}}, \text{Г}$	$\Delta T, \text{В}$	$q_{\text{н}}, \text{Дж}$	$q_{\text{к}}, \text{Дж}$	$q_{\text{с}}, \text{Дж}$	$q_{\text{тер}}, \text{Дж}$	$\Delta U_{\text{В}}, \text{Дж/Г}$	$m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$
Фурил-2-оксим							
0,180145	0,280172	110,0	8,9	22,5	-	23265	0,9995
0,233235	0,419624	102,2	12,4	27,2	905,8	23274	1,0000
0,256695	0,460269	117,2	14,2	27,6	966,4	23270	0,9998
0,312115	0,545778	97,4	23,6	32,6	994,8	23289	0,9994
0,241565	0,434401	107,2	13,3	30,3	933,8	23280	0,9998
0,189915	0,357005	111,3	10,2	28,5	951,3	23268	0,9997
0,214450	0,394957	95,6	12,5	25,9	970,5	23275	0,9999
$\Delta U_{\text{В ср}} = -23274,4 \pm 7,5 \text{ Дж/Г}, W=15303 \pm 6 \text{ Дж/В}$							
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
0,170195	0,306788	111,3	9,4	38,2	488,0	23508	0,9996
0,190055	0,306326	118,1	8,9	23,6	-	23473	0,9995
0,219475	0,352733	124,4	8,9	39,5	-	23521	0,9998
0,139450	0,253434	106,7	7,7	22,3	412,4	23463	0,9995
0,185485	0,331385	119,5	11,8	27,6	473,7	23509	0,9999
0,227655	0,365865	121,1	10,3	25,9	-	23484	0,9997
0,159940	0,287505	110,5	9,8	29,0	433,1	23507	0,9998
$\Delta U_{\text{В ср}} = 23495 \pm 21 \text{ Дж/Г}, W=14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
0,147055	0,30184	88,6	12,4	27,7	994,8	23322	0,9999
0,268435	0,460200	94,5	14,8	28,2	499,8	23382	0,9995
0,157370	0,253327	120,7	7,1	27,4	-	23349	0,9997
0,296960	0,470822	102,6	18,9	29,7	-	23316	0,9999
0,211560	0,370223	103,5	15,6	27,8	484,2	23356	0,9998
0,173395	0,305069	97,4	12,1	28,3	419,5	23329	0,9995
0,239780	0,415666	99,0	9,8	28,0	516,1	23342	0,9996
$\Delta U_{\text{В ср}} = 23342 \pm 21 \text{ Дж/Г}, W=14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							

## Продовження таблиці Б.2

$m_{\text{речч}}, \text{Г}$	$\Delta T, \text{В}$	$q_{\text{н}}, \text{Дж}$	$q_{\text{к}}, \text{Дж}$	$q_{\text{с}}, \text{Дж}$	$q_{\text{тер}}, \text{Дж}$	$\Delta U_{\text{В}}, \text{Дж/Г}$	$m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
0,258615	0,455264	100,5	10,4	27,1	855,3	23308	0,9997
0,117475	0,238345	87,0	4,1	19,4	841,0	23279	0,9995
0,210800	0,386738	129,4	13,0	25,6	891,5	23292	0,9999
0,225245	0,406341	114,9	11,8	27,2	861,3	23341	0,9996
0,188690	0,355366	121,2	13,0	35,1	945,8	23283	0,9999
0,124880	0,226936	104,1	4,7	23,8	473,6	23336	0,9998
0,205720	0,351275	106,5	14,2	27,7	486,0	23316	0,9995
$\Delta U_{\text{В ср}} = 23308 \pm 23 \text{ Дж/Г}, W = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							
$\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енова кислота							
0,221565	0,339914	101,5	5,7	22,1	-	23093	0,9999
0,278455	0,425089	99,5	6,4	27,5	-	23080	0,9995
0,231570	0,356812	119,9	10,1	24,3	-	23123	0,9994
0,159955	0,248001	112,7	9,0	19,1	-	23085	0,9998
0,192275	0,297000	126,7	7,3	29,6	-	23095	0,9998
0,177345	0,273843	107,3	11,1	22,5	-	23089	0,9997
0,241105	0,369645	100,4	8,9	19,5	-	23089	0,9999
$\Delta U_{\text{В ср}} = 23093 \pm 13 \text{ Дж/Г}, W = 15303 \pm 6 \text{ Дж/В}$							
$\beta$ -(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота							
0,133290	0,213442	129,3	4,7	34,1	-	23112	0,9995
0,113820	0,182927	112,3	4,1	23,6	-	23133	0,9999
0,130960	0,209032	112,8	5,3	26,4	-	23084	0,9996
0,131905	0,210889	121,7	5,3	23,9	-	23042	0,9998
0,122685	0,196967	113,3	4,1	28,2	-	23196	0,9999
0,152770	0,241173	98,1	6,5	38,5	-	23091	0,9998
0,130065	0,207214	110,5	5,8	32,2	-	23093	0,9994
$\Delta U_{\text{В ср}} = 23107 \pm 45 \text{ Дж/Г}, W = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							

## Продовження таблиці Б.2

$m_{\text{реч}}, \text{Г}$	$\Delta T, \text{В}$	$q_{\text{н}}, \text{Дж}$	$q_{\text{к}}, \text{Дж}$	$q_{\text{с}}, \text{Дж}$	$q_{\text{тер}}, \text{Дж}$	$\Delta U_{\text{В}}, \text{Дж/Г}$	$m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$
$\beta$ -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота							
0,205205	0,320253	97,3	7,1	46,9	-	22975	0,9995
0,216600	0,339844	91,0	10,0	38,5	-	23091	0,9999
0,229855	0,360416	103,8	8,9	24,9	-	22983	0,9997
0,191895	0,303483	110,9	7,7	21,3	-	23059	0,9999
0,270280	0,421782	80,2	13,0	24,4	-	22999	0,9998
0,248270	0,390331	97,7	10,6	22,8	-	23083	0,9999
0,248040	0,387925	84,7	12,4	28,5	-	23028	0,9996
0,239445	0,375405	91,5	10,0	24,4	-	23040	0,9999
$\Delta U_{\text{В сер}} = 23032 \pm 37 \text{ Дж/Г}, W = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							
$\beta$ -(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота							
0,160720	0,254317	106,7	5,9	22,8	-	23020	0,9999
0,177730	0,279836	101,4	7,7	25,1	-	22989	0,9999
0,235675	0,370142	115,7	10,0	27,2	-	22985	0,9996
0,161260	0,254915	101,1	5,9	23,3	-	23036	0,9998
0,196395	0,309675	99,9	8,3	23,0	-	23062	0,9997
0,169490	0,267973	112,3	6,5	23,5	-	22997	0,9999
0,160840	0,254618	102,3	4,7	20,3	-	23050	0,9995
$\Delta U_{\text{В сер}} = 23020 \pm 26 \text{ Дж/Г}, W = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							

**Результати дослідження температурних залежностей тиску насиченої пари  
ефузійним методом Кнудсена**

Таблиця В.1

**Результати дослідження температурних залежностей тиску насиченої  
пари досліджених сполук**

№	Т, К	τ, с	Перша мембрана		Друга мембрана		Третя мембрана	
			Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па
2-фурил оксим								
1	322,4	1835	0,01055	26,35	0,00980	25,83		
2	324,8	1841	0,01320	32,99	0,01245	32,83		
3	329,3	1852	0,02130	53,28	0,02100	55,42		
4	331,0	1839	0,02645	66,80	0,02640	70,35		
5	333,8	1833	0,03635	92,50	0,03470	93,16		
6	336,0	1831	0,04545	116,2	0,04380	118,1		
7	318,8	1831	0,00665	16,56	0,00645	16,94		
$\ln P = (-12106 \cdot 1/T \pm 262) + (40,79 \pm 0,80), \rho = 0,9988$								
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим								
1	387,1	7236	0,00555	0,3380	0,00575	0,3397	0,00610	0,3730
2	388,2	3640	0,00315	0,3819	0,00340	0,3999	0,00350	0,4261
3	396,6	3634	0,00710	0,8714	0,00760	0,9050	-	-
4	397,1	3659	0,00705	0,8599	0,00875	1,035	0,00885	1,084
5	377,4	10843	0,00355	0,1425	0,00450	0,1752	0,00395	0,1592
6	378,9	10838	0,00440	0,1770	0,00465	0,1815	0,00480	0,1939
7	381,3	10844	0,00655	0,2642	0,00635	0,2484	-	-
$\ln P = (-13449 \cdot 1/T \pm 921) + (33,8 \pm 2,4), \rho = 0,9821$								

Продовження таблиці В.1

№	Т, К	τ, с	Перша мембрана		Друга мембрана		Третя мембрана	
			Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим								
1	402,5	7234	0,00475	0,2963	0,00500	0,3013	0,00490	0,3056
2	405,4	7240	0,00680	0,4229	0,00740	0,4472	0,00665	0,4160
3	406,0	7240	0,00770	0,4806	0,00790	0,4777	0,00790	0,4945
4	408,7	7235	0,00860	0,5382	0,00925	0,5616	0,00940	0,5908
5	410,2	7234	0,00835	0,5236	0,00845	0,5140	0,00815	0,5132
6	419,8	7222	0,01920	1,220	0,01735	1,070	0,01775	1,133
7	395,7	10822	0,00485	0,1997	0,00495	0,1977	0,00495	0,2046
8	407,2	10824	0,00925	0,3862	0,00910	0,3686	0,00935	0,3921
9	407,5	10825	0,01105	0,4615	0,01145	0,4639	0,01130	0,4740
10	394,1	10828	0,00335	0,1376	0,00350	0,1394	0,00340	0,1402
11	390,0	10827	0,00250	0,1021	0,00260	0,1030	0,00260	0,1067
$\ln P = (-13109 \cdot 1/T \pm 790) + (31,4 \pm 2,0), \rho = 0,9736$								
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим								
1	414,6	3619	0,00175	0,2205	0,00180	0,2200	0,00175	0,2215
2	418,0	3619	0,00250	0,3163	0,00245	0,3007	0,00245	0,3113
3	422,9	3696	0,00360	0,4486	0,00375	0,4534	0,00370	0,4630
4	425,1	3622	0,00380	0,4845	0,00425	0,5257	0,00410	0,5249
5	425,1	3626	0,00385	0,4903	0,00400	0,4942	0,00540	0,4988
6	428,9	3625	-	-	0,00545	0,6765	0,00390	0,6939
$\ln P = (-13664 \cdot 1/T \pm 797) + (31,5 \pm 1,9), \rho = 0,9888$								

## Продовження таблиці В.1

№	Т, К	τ, с	Перша мембрана		Друга мембрана		Третя мембрана	
			Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па	Δm, г	Р, Па
β-(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота								
1	426,2	7218	-	-	0,00350	0,2059	0,00330	0,2009
2	429,7	7218	-	-	0,00560	0,3307	0,00555	0,3393
3	430,8	7218	-	-	0,00645	0,3814	0,00620	0,3795
4	432,2	7220	-	-	0,00760	0,4500	0,00735	0,4505
5	434,7	7226	-	-	0,01100	0,6527	0,01060	0,6510
$\ln P = (-25087 \cdot 1/T \pm 877) + (57,3 \pm 2,0)$ , $\rho = 0,9981$								
β-(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота								
1	436,8	14423	-	-	0,00140	0,0417	0,00135	0,0416
2	438,8	14433	0,00160	0,0492	0,00155	0,0460	0,00155	0,0479
3	444,7	14428	0,00270	0,0836	-	-	-	-
4	446,6	14443	0,00405	0,1256	0,00370	0,1113	0,00365	0,1137
5	452,4	14419	0,00725	0,2267	0,00720	0,2184	0,00680	0,2135
6	454,7	14418	0,01060	0,3323	0,01015	0,3087	0,01005	0,3164
7	456,5	14417	0,01350	0,4241	-	-	0,01295	0,4085
$\ln P = (-23283 \cdot 1/T \pm 1212) + (50,0 \pm 2,7)$ , $\rho = 0,9910$								
β-(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота								
1	448,6	14400	0,00110	0,0343	0,00120	0,0363	0,00115	0,0360
2	450,6	14422	-	-	0,00150	0,0454	-	-
3	455,1	14422	0,00235	0,0737	0,00235	0,0715	0,00230	0,0724
4	460,2	14422	0,00395	0,1245	0,00400	0,1223	0,00385	0,1219
5	460,1	14421	-	-	-	-	0,00425	0,1351
6	441,4	21624	0,00065	0,0134	-	-	-	-
7	454,2	14424	0,00195	0,0611	0,00195	0,0592	0,00195	0,0613
$\ln P = (-23402 \cdot 1/T \pm 1210) + (48,8 \pm 2,7)$ , $\rho = 0,9925$								

Результати ефузійних досліджень  $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енової кислоти

№	Перший зразок				Другий зразок			
	T, К	$\tau$ , с	$\Delta m$ , г	P, Па	T, К	$\tau$ , с	$\Delta m$ , г	P, Па
1	347,7	3610	0,00140	1,96	347,8	3610	0,00140	1,96
2	357,8	2720	0,00240	4,52	357,9	2710	0,00245	4,63
3	367,4	2720	0,00610	11,7	367,7	2720	0,00605	11,6
4	377,8	2720	0,01505	29,1	377,6	2410	0,01590	34,7
5	377,8	2720	0,01670	32,3	377,8	2410	0,01395	30,4
6	377,9	2410	0,01430	31,2	377,8	2720	0,01495	29,0
$\ln P = (-12250 \cdot 1/T \pm 511) + (35,8 \pm 1,4)$ , $\rho = 0,9962$								

**Результати визначення ентальпій плавлення та випаровування сполук  
дериватографічним методом**

Таблиця Г.1

$m_0$ , Г	$\Delta m_{\text{var}}$ , Г	S, К·с	$q_{\text{var}}$ , Дж	$\Delta_{\text{fus}}H$ , кДж/моль
Фурил-2-оксим				
0,1990	0,0099	1087,3	5,32	16,4
0,1998	0,0183	1116,5	9,82	14,3
0,1999	0,0139	1173,3	6,95	15,5
$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{сер}} = 15,4 \pm 0,9$ кДж/моль, $T_{\text{fus}} = 366,3 \pm 0,6$ К; $K = 0,03190$ Дж/К·с				
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим				
0,2001	0,0009	517,9	0,31	21,4
0,2001	0,0012	460,8	0,43	18,9
0,2001	0,0010	480,8	0,34	20,0
$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{сер}} = 20,1 \pm 1,3$ кДж/моль, $T_{\text{fus}} = 411,1 \pm 0,7$ К; $K = 0,0363$ Дж/К·с				
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим				
0,1984	0,0011	566,1	0,42	26,27
0,2016	0,0009	593,6	0,33	27,23
0,2000	0,0010	581,2	0,38	26,75
$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{сер}} = 26,75 \pm 0,48$ кДж/моль, $T_{\text{fus}} = 444,9 \pm 0,7$ К; $K = 0,04039$ Дж/К·с				
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим				
0,2008	0,0011	473,8	0,40	22,12
0,1995	0,0013	480,5	0,50	22,47
0,2001	0,0012	478,2	0,45	22,31
$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{сер}} = 22,30 \pm 0,17$ кДж/моль, $T_{\text{fus}} = 451,1 \pm 0,7$ К; $K = 0,04121$ Дж/К·с				

β-(фурил-2)-проп-2-єнова кислота				
0,2733	0,0132	1508,8	6,95	24,37
0,2270	0,0071	1064,4	3,75	21,40
0,2351	0,0067	1173,3	3,52	23,14
0,1981	0,0051	966,1	2,69	22,76
$\Delta_{fus}H_{cep} = 22,92 \pm 0,61$ кДж/моль, $T_{fus} = 413,2 \pm 0,6$ К; $K = 0,0366$ Дж/К·с				
β-(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота				
0,1973	0,0013	492,2	0,52	25,66
0,2004	0,0012	473,7	0,49	24,33
0,1972	0,0032	514,3	1,28	25,89
$\Delta_{fus}H_{cep} = 25,29 \pm 0,42$ кДж/моль, $T_{fus} = 447,6 \pm 0,6$ К; $K = 0,04074$ Дж/К·с				

Таблиця Г.2

Температурний інтервал, К	$\sum \Delta m \cdot 10^3, \text{ г}$	A	-B, К	$\Delta_{\text{vap}}H$
Фурил-2-оксим				
371,7-387,5	2,58	16,49	6889	59,7
370,2-387,0	2,74	16,53	6847	60,1
370,7-386,8	2,66	16,44	6745	59,2
$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{сер}} = 59,65 \pm 0,55 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сер}} = 379,0 \text{ К}$				
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим				
444,9-469,0	3,77	22,51	10887	94,3
440,6-466,3	3,41	22,23	10872	94,2
442,1-467,8	3,55	22,39	10878	94,2
$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{сер}} = 94,23 \pm 0,10 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сер}} = 451,2 \text{ К}$				
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим				
447,9-462,4	0,42	19,25	10181	88,3
451,4-484,1	3,15	19,85	10249	88,9
453,0-479,5	2,56	19,66	10193	88,6
$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{сер}} = 88,62 \pm 0,28 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сер}} = 463,1 \text{ К}$				
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим				
457,1-478,1	1,08	19,02	10040	87,2
456,6-478,7	1,32	19,15	10073	87,5
457,6-477,7	1,03	19,08	10041	87,4
$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{сер}} = 87,36 \pm 0,13 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сер}} = 467,6 \text{ К}$				
$\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енова кислота				
436,7-474,4	14,3	17,08	8278	72,6
436,9-474,9	15,7	16,93	8341	72,9
436,1-474,7	15,1	17,13	8353	73,0
438,0-467,0	10,2	17,18	8392	72,7
$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{сер}} = 72,80 \pm 0,53 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сер}} = 454,8 \text{ К}$				

## Продовження таблиці Г.2

Температурний інтервал, К	$\sum \Delta m \cdot 10^3, \text{ г}$	А	-В, К	$\Delta_{\text{vap}}H$
$\beta$ -(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота				
468,7-516,2	8,10	23,45	12280	105,8
467,6-514,6	6,38	22,80	11973	103,3
467,9-516,6	6,99	23,15	12158	104,5
$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{сер}} = 104,5 \pm 1,3 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сер}} = 491,9 \text{ К}$				

**Результати дослідження температурної залежності розчинності  
досліджених сполук**

Таблиця Д.1

**Результати дослідження температурної залежності розчинності  
досліджених сполук**

№	$m_2, g$	$x_2$	T, K	№	$m_2, g$	$x_2$	T, K
Розчинена речовина: фурил-2-оксим							
<i>Розчинник: гексан</i>							
1	0,00225	0,00574	302,6	32	0,00190	0,00434	297,0
2	0,00255	0,00600	304,8	33	0,00160	0,00369	297,0
3	0,00250	0,00651	304,8	34	0,00180	0,00451	297,0
4	0,00250	0,00614	307,3	35	0,00195	0,00451	299,1
5	0,00300	0,00711	307,3	36	0,00170	0,00412	299,1
6	0,00280	0,00698	307,3	37	0,00215	0,00543	299,1
7	0,00310	0,00740	309,2	38	0,00180	0,00425	300,6
8	0,00370	0,00851	309,2	39	0,00185	0,00438	300,6
9	0,00335	0,00871	309,2	40	0,00185	0,00472	300,6
10	0,00350	0,00829	311,6	41	0,00195	0,00469	302,6
11	0,00365	0,00838	311,6	42	0,00205	0,00475	302,6
12	0,00315	0,00819	311,6	43	0,00200	0,00507	302,6
13	0,00400	0,00958	313,5	44	0,00270	0,00661	304,5
14	0,00400	0,00936	313,5	45	0,00270	0,00638	304,5
15	0,00390	0,00993	313,5	46	0,00285	0,00721	304,5
16	0,00500	0,01107	314,9	47	0,00240	0,00578	306,3
17	0,00380	0,00968	314,9	48	0,00265	0,00622	306,3
18	0,00390	0,01023	314,9	49	0,00255	0,00649	306,3
19	0,00530	0,01271	317,1	50	0,00320	0,00777	308,6
20	0,00545	0,01301	317,1	51	0,00345	0,00790	308,6

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
21	0,00500	0,01269	317,1	52	0,00340	0,00847	308,6
22	0,00630	0,01539	319,1	53	0,00380	0,00879	310,9
23	0,00635	0,01440	319,1	54	0,00365	0,00845	310,9
24	0,00590	0,01578	319,1	55	0,00335	0,00907	310,9
25	0,00125	0,00303	291,1	56	0,00450	0,01031	312,6
26	0,00125	0,00283	291,1	57	0,00395	0,01011	312,6
27	0,00125	0,00311	293,5	58	0,00440	0,01091	312,6
28	0,00145	0,00334	293,5	59	0,00545	0,01391	314,6
29	0,00155	0,00358	295,3	60	0,00565	0,01281	314,6
30	0,00155	0,00370	295,3	61	0,00530	0,01427	314,6
31	0,00150	0,00363	295,3	-	-	-	-
$\ln x_2 = 12,86 \pm 1,04 - (5465,3 \pm 318,6)/T$							
Розчинена речовина: 5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
Розчинник: пропан-2-ол							
1	0,02350	0,01591	308,2	18	0,03220	0,02273	319,6
2	0,02280	0,01572	308,2	19	0,03365	0,02276	319,6
3	0,02165	0,01589	308,2	20	0,03170	0,02273	319,6
4	0,02375	0,01649	309,6	21	0,03555	0,02398	321,2
5	0,02415	0,01638	309,6	22	0,03370	0,02409	321,2
6	0,02655	0,01748	311,5	23	0,03460	0,02385	321,2
7	0,02490	0,01726	311,5	24	0,03085	0,02251	319,2
8	0,02565	0,01737	311,5	25	0,03355	0,02235	319,2
9	0,02665	0,01849	313,4	26	0,03100	0,02208	319,2
10	0,02635	0,01836	313,4	27	0,01785	0,01218	299,5
11	0,02590	0,01820	313,4	28	0,01850	0,01214	299,5
12	0,02945	0,02025	315,9	29	0,01750	0,01238	299,5
13	0,02915	0,02004	315,9	30	0,01910	0,01298	302,3

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
14	0,02815	0,01973	315,9	31	0,01880	0,01315	302,3
15	0,03315	0,02167	317,6	32	0,01880	0,01286	302,3
16	0,03000	0,02153	317,6	33	0,02060	0,01448	305,8
17	0,03050	0,02155	317,6	34	0,02130	0,01435	305,8
$\ln x_2 = 5,75 \pm 0,25 - (3050,4 \pm 76,7)/T$							
<i>Розчинник: ацетонітрил</i>							
1	0,04545	0,02159	294,3	18	0,06060	0,02981	305,4
2	0,04415	0,02108	294,3	19	0,05645	0,03205	308,5
3	0,04455	0,02106	294,3	20	0,06685	0,03199	308,5
4	0,04615	0,02235	296,6	21	0,06590	0,03202	308,5
5	0,04710	0,02236	296,6	22	0,06975	0,03460	310,6
6	0,04845	0,02216	296,6	23	0,06755	0,03432	310,6
7	0,04655	0,02336	297,9	24	0,07090	0,03432	310,6
8	0,04895	0,02355	297,9	25	0,07460	0,03670	312,2
9	0,04955	0,02329	297,9	26	0,07520	0,03667	312,2
10	0,04735	0,02514	300,6	27	0,07040	0,03664	312,2
11	0,05190	0,02533	300,6	28	0,04545	0,02193	295,1
12	0,04725	0,02503	300,6	29	0,04855	0,02201	295,1
13	0,05265	0,02752	302,7	30	0,04405	0,02216	295,1
14	0,05345	0,02796	302,7	31	0,04555	0,02547	301,1
15	0,05125	0,02726	302,7	32	0,06235	0,02514	301,1
16	0,06360	0,03072	305,4	33	0,05205	0,02504	301,1
17	0,06120	0,02997	305,4	-	-	-	-
$\ln x_2 = 5,61 \pm 0,34 - (2788,7 \pm 101,5)/T$							
<i>Розчинник: етилацетат</i>							
1	0,0561	0,05202	293,5	16	0,07720	0,06615	303,6
2	0,06010	0,05234	293,5	17	0,06885	0,06709	303,6

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, К	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, К
3	0,05510	0,05198	293,5	18	0,06480	0,06851	305,8
4	0,05935	0,05384	295,0	19	0,08165	0,06827	305,8
5	0,06370	0,05433	295,0	20	0,07040	0,06827	305,8
6	0,05690	0,05455	295,0	21	0,07295	0,07129	307,9
7	0,06835	0,05621	297,1	22	0,07675	0,07202	307,9
8	0,06390	0,05629	297,1	23	0,07285	0,07168	307,9
9	0,05965	0,05674	297,1	24	0,08150	0,07662	309,6
10	0,06895	0,05916	299,2	25	0,08575	0,07537	309,6
11	0,06545	0,05915	299,2	26	0,07800	0,07543	309,6
12	0,06135	0,05906	299,2	27	0,07995	0,08016	311,5
13	0,07010	0,06232	301,1	28	0,09125	0,08000	311,5
14	0,07085	0,06223	301,1	29	0,08220	0,08001	311,5
15	0,06425	0,06242	301,1	-	-	-	-
$\ln x_2 = 4,26 \pm 0,21 - (2117,9 \pm 63,4)/T$							
<i>Розчинник: бензен</i>							
1	0,00415	0,00320	313,9	27	0,00795	0,00654	329,3
2	0,00360	0,00298	313,9	28	0,00885	0,00740	330,9
3	0,00390	0,00326	313,9	29	0,00355	0,00287	312,1
4	0,00470	0,00370	316,2	30	0,00355	0,00294	312,1
5	0,00420	0,00345	316,2	31	0,00510	0,00401	318,7
6	0,00465	0,00377	316,2	32	0,00485	0,00406	318,7
7	0,00470	0,00374	318,3	33	0,00575	0,00441	321,1
8	0,00455	0,00371	318,3	34	0,00555	0,00458	321,1
9	0,00475	0,00382	318,3	35	0,00515	0,00435	321,1
10	0,00535	0,00425	319,8	36	0,00385	0,00509	323,4
11	0,00515	0,00420	319,8	37	0,00635	0,00496	323,4
12	0,00530	0,00431	319,8	38	0,00600	0,00518	323,4

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
13	0,00595	0,00468	321,7	39	0,00730	0,00566	325,5
14	0,00545	0,00480	321,7	40	0,00635	0,00543	325,5
15	0,00465	0,00469	321,7	41	0,00670	0,00539	325,5
16	0,00610	0,00486	322,9	42	0,00800	0,00625	327,6
17	0,00750	0,00490	322,9	43	0,00785	0,00645	327,6
18	0,00470	0,00496	322,9	44	0,00850	0,00676	329,2
19	0,00670	0,00552	324,8	45	0,00765	0,00653	329,2
20	0,00690	0,00527	324,8	46	0,00840	0,00677	329,2
21	0,00600	0,00526	324,8	47	0,00875	0,00726	331,1
22	0,00760	0,00614	326,8	48	0,00945	0,00745	331,1
23	0,00735	0,00581	326,8	49	0,00790	0,00758	331,1
24	0,00680	0,00580	326,8	50	0,01015	0,00787	333,2
25	0,00855	0,00652	329,3	51	0,00960	0,00783	333,2
26	0,00755	0,00657	329,3	52	0,00910	0,00806	333,2
$\ln x_2 = 10,33 \pm 0,44 - (5051,2 \pm 141,4)/T$							
Розчинена речовина: 5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
Розчинник: пропан-2-ол							
1	0,00355	0,00249	305,0	13	0,00615	0,00401	315,0
2	0,00420	0,00264	307,0	14	0,00550	0,00404	315,0
3	0,00370	0,00254	307,0	15	0,00690	0,00456	317,1
4	0,00445	0,00300	308,9	16	0,00705	0,00503	319,5
5	0,00435	0,00296	308,9	17	0,00710	0,00478	319,5
6	0,00420	0,00293	308,9	18	0,00670	0,00479	319,5
7	0,00460	0,00315	310,6	19	0,00765	0,00521	321,6
8	0,00480	0,00326	310,6	20	0,00765	0,00530	321,6
9	0,00455	0,00323	310,6	21	0,00750	0,00526	321,6
10	0,00540	0,00351	313,1	22	0,00860	0,00598	323,6

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, К	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, К
11	0,00510	0,00356	313,1	23	0,00725	0,00581	323,6
12	0,00590	0,00401	315,0	24	0,00945	0,00576	323,6
$\ln x_2 = 9,28 \pm 0,55 - (4666,1 \pm 173,0)/T$							
<i>Розчинник: ацетонітрил</i>							
1	0,00565	0,00252	302,5	15	0,00735	0,00359	310,9
2	0,00535	0,00249	302,5	16	0,01025	0,00430	315,0
3	0,00520	0,00247	302,5	17	0,00870	0,00437	315,0
4	0,00640	0,00276	304,6	18	0,00845	0,00429	315,0
5	0,00585	0,00274	304,6	19	0,01030	0,00479	317,1
6	0,00565	0,00269	304,6	20	0,00975	0,00471	317,1
7	0,00670	0,00304	306,5	21	0,01005	0,00481	317,1
8	0,00645	0,00303	306,5	22	0,01095	0,00511	319,3
9	0,00630	0,00298	306,5	23	0,01100	0,00510	319,3
10	0,00745	0,00333	308,8	24	0,01120	0,00507	319,3
11	0,00690	0,00332	308,8	25	0,01195	0,00561	321,6
12	0,00710	0,00332	308,8	26	0,01225	0,00561	321,6
13	0,00830	0,00366	310,9	27	0,01205	0,00566	321,6
14	0,00770	0,00360	310,9	-	-	-	-
$\ln x_2 = 7,73 \pm 0,22 - (4150,0 \pm 67,3)/T$							
<i>Розчинник: етилацетат</i>							
1	0,00815	0,00707	298,1	23	0,01410	0,01187	315,8
2	0,00810	0,00722	298,1	24	0,01320	0,01208	315,8
3	0,00950	0,00780	300,6	25	0,01310	0,01175	315,8
4	0,00850	0,00746	300,6	26	0,01555	0,01282	318,0
5	0,00860	0,00779	300,6	27	0,01435	0,01285	318,0
6	0,01145	0,00808	302,7	28	0,01405	0,01277	318,0
7	0,00775	0,00788	302,7	29	0,01670	0,01335	319,6

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
8	0,00880	0,00810	302,7	30	0,01415	0,01320	319,6
9	0,01070	0,00876	304,6	31	0,01430	0,01327	319,6
10	0,00955	0,00854	304,6	32	0,01725	0,01388	321,6
11	0,00950	0,00863	304,6	33	0,01505	0,01363	321,6
12	0,01125	0,00930	306,6	34	0,01560	0,01399	321,6
13	0,01055	0,00926	306,6	35	0,01680	0,01524	323,6
14	0,00990	0,00907	306,6	36	0,01780	0,01509	323,6
15	0,01195	0,00985	308,9	37	0,01635	0,01512	323,6
16	0,01130	0,00967	308,9	38	0,01810	0,01538	325,6
17	0,01100	0,00986	308,9	39	0,01700	0,01512	325,6
18	0,01240	0,01058	311,4	40	0,01645	0,01538	325,6
19	0,01160	0,01051	311,4	41	0,01850	0,01652	327,4
20	0,01375	0,01140	313,7	42	0,01865	0,01638	327,4
21	0,01245	0,01123	313,7	43	0,01780	0,01652	327,4
22	0,01260	0,01100	313,7	-	-	-	-
$\ln x_2 = 4,41 \pm 0,17 - (2792,3 \pm 52,1)/T$							
<i>Розчинник: бензен</i>							
1	0,00200	0,00155	328,3	21	0,00200	0,00152	328,4
2	0,00185	0,00147	331,1	22	0,00175	0,00148	328,4
3	0,00215	0,00170	333,2	23	0,00215	0,00165	330,3
4	0,00205	0,00167	333,2	24	0,00205	0,00162	330,3
5	0,00225	0,00184	335,2	25	0,00190	0,00161	330,3
6	0,00225	0,00182	335,2	26	0,00235	0,00178	332,5
7	0,00275	0,00214	337,1	27	0,00230	0,00173	334,1
8	0,00240	0,00197	337,1	28	0,00215	0,00169	334,1
9	0,00060	0,00043	304,1	29	0,00255	0,00188	336,4
10	0,00065	0,00050	306,5	30	0,00200	0,00172	336,4

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
11	0,00065	0,00053	306,5	31	0,00230	0,00193	336,4
12	0,00095	0,00072	312,8	32	0,00290	0,00226	338,8
13	0,00095	0,00077	314,9	33	0,00275	0,00218	338,8
14	0,00100	0,00076	314,9	34	0,00250	0,00213	338,8
15	0,00100	0,00082	314,9	35	0,00150	0,00093	317,6
16	0,00130	0,00106	320,1	36	0,00190	0,00107	322,1
17	0,00180	0,00130	324,3	37	0,00215	0,00102	322,1
18	0,00150	0,00128	324,3	38	0,00225	0,00132	324,5
19	0,00150	0,00126	324,3	39	0,00230	0,00129	324,5
20	0,00185	0,00146	328,4	40	0,00215	0,00128	324,5
$\ln x_2 = 7,27 \pm 0,63 - (4538,6 \pm 204,6)/T$							
Розчинена речовина: 5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
Розчинник: пропан-2-ол							
1	0,00365	0,00261	314,6	24	0,00720	0,00492	333,1
2	0,00300	0,00257	314,6	25	0,00640	0,00474	333,1
3	0,00255	0,00256	314,6	26	0,00710	0,00484	333,1
4	0,00365	0,00258	316,7	27	0,00200	0,00143	300,9
5	0,00375	0,00267	316,7	28	0,00230	0,00156	303,2
6	0,00450	0,00299	318,5	29	0,00225	0,00160	303,2
7	0,00425	0,00299	318,5	30	0,00205	0,00162	303,2
8	0,00405	0,00292	318,5	31	0,00260	0,00172	306,2
9	0,00365	0,00310	320,6	32	0,00280	0,00185	306,2
10	0,00475	0,00316	322,3	33	0,00235	0,00172	306,2
11	0,00470	0,00317	322,3	34	0,00285	0,00190	308,7
12	0,00520	0,00353	324,1	35	0,00595	0,00398	326,9
13	0,00540	0,00358	324,1	36	0,00580	0,00391	326,9
14	0,00480	0,00355	324,1	37	0,00545	0,00403	326,9

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
15	0,00515	0,00368	326,1	38	0,00625	0,00452	330,0
16	0,00570	0,00369	326,1	39	0,00350	0,00447	330,0
17	0,00475	0,00361	326,1	40	0,00770	0,00525	333,9
18	0,00600	0,00415	328,3	41	0,00730	0,00522	333,9
19	0,00600	0,00427	328,3	42	0,00735	0,00508	333,9
20	0,00595	0,00424	328,3	43	0,00870	0,00555	336,3
21	0,00670	0,00445	330,9	44	0,00790	0,00567	336,3
22	0,00635	0,00448	330,9	45	0,00750	0,00551	336,3
23	0,00615	0,00438	330,9	-	-	-	-
$\ln x_2 = 6,23 \pm 0,28 - (3845,9 \pm 88,7)/T$							
<i>Розчинник: ацетонітрил</i>							
1	0,00945	0,00406	294,9	20	0,01265	0,00692	312,1
2	0,00850	0,00404	294,9	21	0,01640	0,00734	314,3
3	0,00865	0,00404	294,9	22	0,01560	0,00734	314,3
4	0,00995	0,00424	297,1	23	0,01445	0,00720	314,3
5	0,00860	0,00427	297,1	24	0,01740	0,00781	316,1
6	0,00915	0,00427	297,1	25	0,01635	0,00769	316,1
7	0,01000	0,00450	299,6	26	0,01615	0,00781	316,1
8	0,00955	0,00446	299,6	27	0,01980	0,00842	318,2
9	0,00955	0,00466	299,6	28	0,01665	0,00841	318,2
10	0,00995	0,00471	301,5	29	0,01715	0,00841	318,2
11	0,01030	0,00478	301,5	30	0,01940	0,00864	321,4
12	0,00995	0,00473	301,5	31	0,01865	0,00878	321,4
13	0,01230	0,00601	308,1	32	0,01725	0,00860	321,4
14	0,01245	0,00599	308,1	33	0,02180	0,00925	323,1
15	0,00980	0,00646	309,8	34	0,01805	0,00920	323,1
16	0,01380	0,00651	309,8	35	0,01825	0,00925	323,1

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
17	0,01310	0,00648	309,8	36	0,02140	0,01000	325,1
18	0,01685	0,00693	312,1	37	0,02020	0,00990	325,1
19	0,01450	0,00689	312,1	38	0,02035	0,00995	325,1
$\ln x_2 = 4,36 \pm 0,22 - (2919,2 \pm 68,8)/T$							
<i>Розчинник: етилацетат</i>							
1	0,01075	0,00904	296,4	13	0,01230	0,01091	304,6
2	0,01025	0,00900	296,4	14	0,01215	0,01091	304,6
3	0,01020	0,00918	296,4	15	0,01365	0,01154	306,7
4	0,01135	0,00954	298,5	16	0,01380	0,01149	306,7
5	0,01055	0,00956	298,5	17	0,01230	0,01154	306,7
6	0,01050	0,00961	298,5	18	0,01380	0,01202	308,7
7	0,01170	0,00985	300,6	19	0,01415	0,01195	308,7
8	0,01100	0,00984	300,6	20	0,01320	0,01208	308,7
9	0,01170	0,01009	300,6	21	0,01410	0,01243	310,6
10	0,01235	0,01036	302,6	22	0,01415	0,01253	310,6
11	0,01180	0,01051	302,6	23	0,01355	0,01231	310,6
12	0,01385	0,01103	304,6	-	-	-	-
$\ln x_2 = 2,28 \pm 0,23 - (2070,2 \pm 70,0)/T$							
<i>Бензен</i>							
1	0,00410	0,00324	321,4	15	0,00540	0,00418	328,9
2	0,00410	0,00345	321,4	16	0,00510	0,00419	328,9
3	0,00495	0,00369	323,6	17	0,00210	0,00163	310,5
4	0,00475	0,00388	323,6	18	0,00190	0,00150	310,5
5	0,00460	0,00389	326,0	19	0,00190	0,00147	310,5
6	0,00495	0,00381	326,0	20	0,00215	0,00174	312,6
7	0,00480	0,00409	326,0	21	0,00220	0,00173	312,6
8	0,00545	0,00418	328,3	22	0,00255	0,00184	312,6

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
9	0,00475	0,00405	328,3	23	0,00240	0,00182	314,6
10	0,00530	0,00426	328,3	24	0,00280	0,00210	314,6
11	0,00630	0,00512	330,3	25	0,00270	0,00211	316,6
12	0,00600	0,00486	330,3	26	0,00280	0,00224	316,6
13	0,00620	0,00514	330,3	27	0,00320	0,00264	318,9
14	0,00535	0,00430	328,9	28	0,00310	0,00250	318,9
$\ln x_2 = 12,66 \pm 1,18 - (5938,2 \pm 378,5)/T$							
Розчинена речовина: $\beta$ -(фурил-2)-проп-2-енова кислота							
Розчинник: пропан-2-ол							
1	0,0276	0,0367	275,6	19	0,0854	0,0818	302,4
2	0,0470	0,0360	275,6	20	0,1226	0,0819	302,4
3	0,0288	0,0332	276,5	21	0,0652	0,0743	303,6
4	0,0305	0,0336	276,5	22	0,0707	0,0746	303,6
5	0,0390	0,0334	276,5	23	0,0889	0,0749	303,6
6	0,0329	0,0469	289,0	24	0,1035	0,0901	307,0
7	0,0492	0,0473	289,0	25	0,1261	0,0898	307,0
8	0,0588	0,0472	289,0	26	0,1314	0,0891	307,0
9	0,0584	0,0528	290,8	27	0,0742	0,0858	307,2
10	0,0666	0,0538	290,8	28	0,0963	0,0860	307,2
11	0,0740	0,0550	290,8	29	0,1657	0,1103	314,5
12	0,0550	0,0627	296,0	30	0,1716	0,1107	314,5
13	0,0560	0,0624	296,0	31	0,1959	0,1104	314,5
14	0,0697	0,0624	296,0	32	0,1129	0,1200	317,9
15	0,0877	0,0745	300,9	33	0,1689	0,1215	317,9
16	0,0929	0,0747	300,9	34	0,1346	0,1293	322,4
17	0,1183	0,0747	300,9	35	0,1433	0,1292	322,4
18	0,0605	0,0816	302,4	36	0,1551	0,1282	322,4

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
$\ln x_2 = 6,15 \pm 0,18 - (2635,3 \pm 54,1)/T$							
<i>Розчинник: ацетонітрил</i>							
1	0,0106	0,0069	277,4	27	0,0611	0,0247	308,5
2	0,0151	0,0071	277,4	28	0,0623	0,0256	308,9
3	0,0154	0,0060	277,4	29	0,0633	0,0255	308,9
4	0,0229	0,0071	277,4	30	0,0748	0,0246	308,9
5	0,0175	0,0122	289,5	31	0,0587	0,0278	313,0
6	0,0204	0,0124	289,5	32	0,0617	0,0279	313,0
7	0,0229	0,0123	289,5	33	0,0822	0,0281	313,0
8	0,0288	0,0138	294,4	34	0,0698	0,0332	315,4
9	0,0300	0,0137	294,4	35	0,0700	0,0329	315,4
10	0,0361	0,0141	294,4	36	0,0863	0,0330	315,4
11	0,0184	0,0155	296,5	37	0,0645	0,0349	316,5
12	0,0223	0,0158	296,5	38	0,0662	0,0346	316,5
13	0,0258	0,0159	296,5	39	0,0910	0,0350	316,5
14	0,0315	0,0170	298,6	40	0,0478	0,0365	319,0
15	0,0397	0,0168	298,6	41	0,0515	0,0367	319,0
16	0,0446	0,0171	298,6	42	0,0798	0,0366	319,0
17	0,0256	0,0187	300,4	43	0,0369	0,0369	320,5
18	0,0251	0,0183	300,4	44	0,0599	0,0387	320,5
19	0,0283	0,0185	300,4	45	0,0631	0,0397	320,5
20	0,0291	0,0194	301,7	46	0,0615	0,0424	323,0
21	0,0356	0,0195	301,7	47	0,0763	0,0447	323,0
22	0,0367	0,0195	301,7	48	0,0768	0,0450	323,0
23	0,0434	0,0229	304,0	49	0,0932	0,0431	323,2
24	0,0504	0,0208	304,0	50	0,1046	0,0440	323,2
25	0,0562	0,0209	304,0	51	0,1117	0,0434	323,2

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
26	0,0477	0,0244	308,5	-	-	-	-
$\ln x_2 = 8,00 \pm 0,12 - (3567,5 \pm 36,1)/T$							
<i>Розчинник: етилацетат</i>							
1	0,0238	0,0396	275,5	20	0,0781	0,0802	303,7
2	0,0264	0,0380	275,5	21	0,0635	0,0892	308,5
3	0,0306	0,0382	275,5	22	0,0739	0,0916	308,5
4	0,0310	0,0379	275,5	23	0,0761	0,0913	308,5
5	0,0336	0,0390	275,5	24	0,0671	0,0985	309,6
6	0,0357	0,0379	275,5	25	0,0751	0,0994	309,6
7	0,0326	0,0510	288,5	26	0,0888	0,0987	309,6
8	0,0365	0,0507	288,5	27	0,0929	0,1113	315,1
9	0,0521	0,0523	288,5	28	0,1050	0,1109	315,1
10	0,0503	0,0629	294,5	29	0,1272	0,1114	315,1
11	0,0703	0,0630	294,5	30	0,1009	0,1150	317,0
12	0,0937	0,0628	294,5	31	0,1237	0,1155	317,0
13	0,0489	0,0666	298,0	32	0,1334	0,1159	317,0
14	0,0661	0,0665	298,0	33	0,0862	0,1239	320,6
15	0,0606	0,0716	299,2	34	0,1161	0,1240	320,6
16	0,0692	0,0714	299,2	35	0,1259	0,1241	320,6
17	0,0712	0,0710	299,2	36	0,0848	0,1405	325,1
18	0,0537	0,0798	303,7	37	0,0856	0,1400	325,1
19	0,0689	0,0792	303,7	38	0,1122	0,1389	325,1
$\ln x_2 = 5,29 \pm 0,10 - (2365,9 \pm 33,7)/T$							
<i>Розчинник: бензен</i>							
1	0,0031	0,0043	288,5	18	0,0182	0,0152	308,5
2	0,0039	0,0048	288,5	19	0,0156	0,0165	309,6
3	0,0061	0,0048	288,5	20	0,0171	0,0165	309,6

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
4	0,0057	0,0067	292,8	21	0,0213	0,0164	309,6
5	0,0063	0,0070	292,8	22	0,0179	0,0220	315,1
6	0,0068	0,0071	292,8	23	0,0179	0,0207	315,1
7	0,0062	0,0084	294,5	24	0,0238	0,0222	315,1
8	0,0075	0,0080	294,5	25	0,0097	0,0225	317,0
9	0,0102	0,0083	294,5	26	0,0203	0,0238	317,0
10	0,0063	0,0087	298,5	27	0,0220	0,0240	317,0
11	0,0071	0,0091	298,5	28	0,0223	0,0275	320,6
12	0,0107	0,0091	298,5	29	0,0288	0,0281	320,6
13	0,0089	0,0115	303,7	30	0,0293	0,0280	320,6
14	0,0094	0,0114	303,7	31	0,0253	0,0338	325,1
15	0,0113	0,0119	303,7	32	0,0285	0,0342	325,1
16	0,0103	0,0143	308,5	33	0,0313	0,0350	325,1
17	0,0167	0,0149	308,5	-	-	-	-
$\ln x_2 = 11,59 \pm 0,19 - (4866,5 \pm 57,7)/T$							
<i>Розчинник: диметилкетон</i>							
1	0,0550	0,0584	275,6	21	0,0898	0,0969	299,5
2	0,0864	0,0558	275,6	22	0,1206	0,0962	299,5
3	0,0556	0,0592	276,5	23	0,1061	0,1062	303,6
4	0,0723	0,0590	276,5	24	0,1096	0,1045	303,6
5	0,0998	0,0583	276,5	25	0,1257	0,1055	303,6
6	0,0966	0,0721	288,7	26	0,1011	0,1120	309,0
7	0,1241	0,0725	288,7	27	0,1208	0,1200	309,0
8	0,1365	0,0732	288,7	28	0,1236	0,1192	309,0
9	0,0614	0,0745	289,0	29	0,0778	0,1299	312,0
10	0,0629	0,0748	289,0	30	0,1852	0,1288	312,0
11	0,0627	0,0739	289,0	31	0,1247	0,1336	313,5

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
12	0,1192	0,0858	294,6	32	0,1501	0,1334	313,5
13	0,1196	0,0856	294,6	33	0,1757	0,1397	313,5
14	0,1634	0,0860	294,6	34	0,1364	0,1486	317,9
15	0,0741	0,0853	294,9	35	0,1635	0,1476	317,9
16	0,0985	0,0857	294,9	36	0,2332	0,1504	318,9
17	0,0989	0,0849	294,9	37	0,1813	0,1571	322,4
18	0,1555	0,0953	298,9	38	0,2432	0,1633	322,5
19	0,1717	0,0945	298,9	39	0,2547	0,1571	322,5
20	0,0811	0,0963	299,5	-	-	-	-
$\ln x_2 = 4,27 \pm 0,10 - (2012,3 \pm 32,5)/T$							
Розчинена речовина: $\beta$ -(5-(2-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота							
Розчинник: пропан-2-ол							
1	0,0064	0,0024	299,3	21	0,0153	0,0052	313,5
2	0,0066	0,0024	299,3	22	0,0187	0,0053	313,5
3	0,0074	0,0024	299,3	23	0,0077	0,0053	316,0
4	0,0042	0,0025	302,6	24	0,0121	0,0051	316,0
5	0,0061	0,0026	302,6	25	0,0102	0,0059	317,9
6	0,0057	0,0031	303,5	26	0,0104	0,0058	317,9
7	0,0069	0,0031	303,5	27	0,0114	0,0056	317,9
8	0,0088	0,0031	303,5	28	0,0117	0,0064	318,4
9	0,0081	0,0033	306,3	29	0,0126	0,0065	318,4
10	0,0083	0,0033	306,3	30	0,0134	0,0065	318,4
11	0,0058	0,0037	308,2	31	0,0105	0,0074	322,5
12	0,0065	0,0037	308,2	32	0,0175	0,0074	322,5
13	0,0040	0,0040	308,5	33	0,0242	0,0072	322,5
14	0,0082	0,0041	308,5	34	0,0188	0,0080	323,0
15	0,0067	0,0043	311,0	35	0,0186	0,0079	323,0

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
16	0,0080	0,0042	311,0	36	0,0200	0,0080	323,0
17	0,0110	0,0047	313,1	37	0,0196	0,0098	327,0
18	0,0110	0,0044	313,1	38	0,0238	0,0093	327,0
19	0,0134	0,0047	313,1	39	0,0248	0,0094	327,0
20	0,0153	0,0053	313,5	-	-	-	-
$\ln x_2 = (10,16 \pm 0,33) - (4857 \pm 101)/T$							
<i>Розчинник: ацетонітрил</i>							
1	0,0028	0,0014	279,3	20	0,0010	0,0038	303,8
2	0,0052	0,0015	279,3	21	0,0122	0,0037	303,8
3	0,0050	0,0015	279,3	22	0,0122	0,0037	303,8
4	0,0040	0,0015	279,8	23	0,0096	0,0037	304,0
5	0,0046	0,0015	279,8	24	0,0146	0,0035	304,0
6	0,0051	0,0016	279,8	25	0,0098	0,0042	309,0
7	0,0058	0,0022	287,8	26	0,0112	0,0039	309,0
8	0,0059	0,0022	287,8	27	0,0130	0,0039	309,0
9	0,0082	0,0026	293,6	28	0,0136	0,0047	313,4
10	0,0089	0,0025	293,6	29	0,0138	0,0047	313,4
11	0,0118	0,0025	293,6	30	0,0162	0,0047	313,4
12	0,0069	0,0029	297,0	31	0,0214	0,0051	318,0
13	0,0087	0,0030	297,0	32	0,0202	0,0052	318,0
14	0,0089	0,0028	297,0	33	0,0195	0,0064	322,5
15	0,0067	0,0029	298,5	34	0,0202	0,0063	322,5
16	0,0070	0,0028	298,5	35	0,0232	0,0062	322,5
17	0,0071	0,0029	298,5	36	0,0122	0,0067	322,6
18	0,0115	0,0033	299,9	37	0,0131	0,0066	322,6
19	0,0149	0,0033	299,9	38	0,0197	0,0065	322,6
$\ln x_2 = (4,28 \pm 0,15) - (3014 \pm 44)/T$							

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, K
<i>Розчинник: етилацетат</i>							
1	0,0103	0,0086	297,5	21	0,0187	0,0124	312,9
2	0,0116	0,0085	297,5	22	0,0192	0,0127	312,9
3	0,0131	0,0085	297,5	23	0,0213	0,0128	315,9
4	0,0154	0,0091	297,9	24	0,0233	0,0129	315,9
5	0,0162	0,0093	297,9	25	0,0267	0,0127	315,9
6	0,0197	0,0091	297,9	26	0,0145	0,0141	317,7
7	0,0219	0,0098	301,5	27	0,0177	0,0139	317,7
8	0,0231	0,0099	301,5	28	0,0207	0,0138	320,2
9	0,0242	0,0099	301,5	29	0,0235	0,0138	320,2
10	0,0101	0,0100	303,7	30	0,0292	0,0139	320,2
11	0,0145	0,0095	303,7	31	0,0296	0,0157	322,6
12	0,0176	0,0102	303,7	32	0,0300	0,0158	322,6
13	0,0187	0,0095	303,7	33	0,0337	0,0161	322,6
14	0,0154	0,0106	306,5	34	0,0266	0,0160	325,4
15	0,0164	0,0109	306,5	35	0,0310	0,0166	325,4
16	0,0198	0,0111	306,5	36	0,0398	0,0167	325,4
17	0,0214	0,0113	307,8	37	0,0422	0,0190	329,9
18	0,0283	0,0110	307,8	38	0,0456	0,0191	329,9
19	0,0282	0,0109	307,8	39	0,0569	0,0194	329,9
20	0,0183	0,0126	312,9	-	-	-	-
$\ln x_2 = (2,82 \pm 0,17) - (2254 \pm 53)/T$							
<i>Розчинник: диметилкетон</i>							
1	0,0265	0,0143	278,6	16	0,0556	0,0260	304,0
2	0,0335	0,0138	278,6	17	0,0569	0,0256	304,0
3	0,0354	0,0140	278,6	18	0,0580	0,0259	304,0
4	0,0344	0,01,97	292,1	19	0,0610	0,0269	306,7

## Продовження таблиці Д.1

№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, К	№	$m_2, \text{г}$	$x_2$	T, К
5	0,0509	0,01,96	292,1	20	0,0762	0,0268	306,7
6	0,0576	0,01,97	291,1	21	0,1107	0,0267	306,7
7	0,0333	0,0240	299,5	22	0,0502	0,0291	308,6
8	0,0433	0,0239	299,5	23	0,0716	0,0288	308,6
9	0,0532	0,0234	299,5	24	0,0748	0,0289	308,6
10	0,0414	0,0243	302,5	25	0,0434	0,0322	313,1
11	0,0456	0,0242	302,5	26	0,0559	0,0324	313,1
12	0,0465	0,0239	302,5	27	0,0741	0,0323	313,1
13	0,0414	0,0261	303,7	28	0,1056	0,0407	322,5
14	0,0504	0,0256	303,7	29	0,1055	0,0405	322,5
15	0,0512	0,0253	303,7	30	0,1114	0,0399	322,5
$\ln x_2 = (3,36 \pm 0,15) - (2130 \pm 45)/T$							