

Національний університет "Львівська політехніка"

Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Кос Роман Володимирович

УДК (544.31.031+544.351.3):547.326

ДИСЕРТАЦІЯ

Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-
2-ціанакрилових кислот та їх розчинів.

02.00.04 – фізична хімія

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.

Кос Р.В. _____

Науковий керівник -доктор хімічних наук, професор Сергеев В.В

Львів – 2017

АНОТАЦІЯ

Кос Роман Володимирович. Термодинамічні властивості етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанакрилових кислот та їх розчинів. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

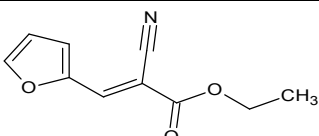
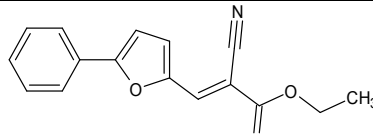
Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія» (102 - Хімія). – Національний університет «Львівська Політехніка». Львівський національний університет імені Івана Франка. Львів, 2017.

Попри всю важливість етилових естерів фуранакрилової кислоти їх термохімія на сьогоднішній вивчена недостатньо. Ентальпійних характеристик, опублікованих у літературі, не вистачає для забезпечення існуючих розрахункових схем з розрахунку ентальпій утворення, сублімації, випаровування та розчинення. Тому необхідність вивчення термодинамічних властивостей похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату (табл. 1) є важливим завданням термодинаміки. Актуальність досліджень підтверджується потребами теорії – пояснення специфіки будови, природи хімічного зв'язку, та практики – розробка оптимальних технологічних режимів синтезу та очистки етилових естерів фуранакрилової кислоти, цілеспрямоване отримання сполук із заданими властивостями.

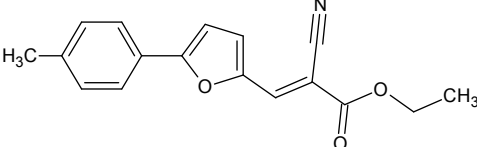
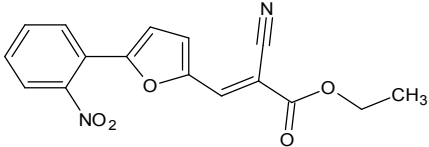
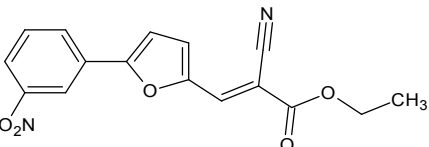
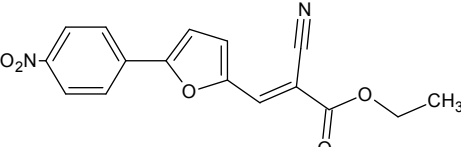
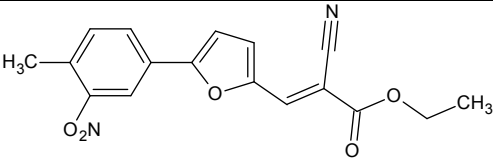
Індивідуальність сполук підтверджували даними ЯМР-спектроскопії. Чистоту сполук визначали методом рідинної хроматографії високого тиску за допомогою Agilent 1100 HPLC.

Таблиця 1

Досліджувані речовини

Речовина	M, г/моль	T _{fus} , К	Речовина	M, г/моль	T _{fus} , К
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат, (I)			Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (II)		
					
C ₁₀ H ₉ NO ₃	191,186	364,7±0,5	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃	267,284	391,5±1,0

Продовження таблиці 1

Речовина	M, г/моль	T _{fus} , К	Речовина	M, г/моль	T _{fus} , К
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (III)			Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (IV)		
					
C ₁₇ H ₁₅ NO ₃	281,311	387,7±1,0	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	437,0±1,0
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (V)			Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, (VI)		
					
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	487,3±1,5	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	523,8±1,5
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (VII)					
					
C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₅		326,303			427,2±1,0

Вміст основного компоненту складав не менше 99,2% мас. для всіх досліджених сполук. Природу домішок встановити не вдалося.

Ентальпію згорання ($\Delta_c H^0_{298}$) досліджуваних речовин з наступним розрахунком їх ентальпій утворення у кристалічному ($\Delta_f H^0_{298}(c)$) та газоподібному ($\Delta_f H^0_{298}(g)$) станах визначали методом бомбової калориметрії. Ефузійним методом Кнудсена визначали температурну залежність тиску насиченої пари, за якою розраховували ентальпію сублімації ($\Delta_{sub} H^0$). За даними термогравіметричного аналізу розраховували ентальпії плавлення ($\Delta_{fus} H^0$) та випаровування ($\Delta_{vap} H^0$). Ентальпії розчинення ($\Delta_{sol} H^0$) та змішування ($\Delta_{mix} H^0$) розраховували з температурної залежності розчинності.

Розраховані з експериментально визначених величин ентальпійні характеристики досліджуваних похідних естерів фуранакрилової кислоти подані у табл. 2.

Таблиця 2

Ентальпійні характеристики досліджуваних речовин

Речовина	$\Delta_c H^0$	$\Delta_f H^0(\text{с})$	$-\Delta_f H^0(\text{г})$	$\Delta_{\text{sub}} H$	$\Delta_{\text{fus}} H$	$\Delta_{\text{vap}} H$
	кДж/моль					
I	4889,4 ± 6,5	331,9 ± 6,5	230,0 ± 8,5	101,3 ± 5,3	19,4 ± 1,5	75,43 ± 1,5
II	7900,1 ± 2,7	253,2 ± 2,7	113,4 ± 7,5	134,7 ± 6,2	34,6 ± 1,8	86,1 ± 1,3
III	8535,5 ± 2,7	297,9 ± 2,7	149,0 ± 8,6	143,3 ± 7,3	26,85 ± 3,0	89,45 ± 2,6
IV	7763,3 ± 4,7	247,8 ± 4,7	99,2 ± 8,3	139,3 ± 6,1	34,93 ± 0,86	76,94 ± 0,60
V	7735,0 ± 4,1	277,4 ± 4,1	123,2 ± 9,0	142,7 ± 7,1	58,7 ± 7,3	78,8 ± 6,9
VI	7705,2 ± 8,9	306,0 ± 8,9	118 ± 13	176,0 ± 9,6	76,6 ± 3,4	90,0 ± 3,0
VII	8395,6 ± 6,0	295,1 ± 6,0	155,3 ± 10	130,5 ± 6,6	40,88 ± 0,62	78,2 ± 5,2

Ентальпії сублімації та випаровування визначені за різних температурних інтервалів. Стандартні значення ентальпії утворення у газовому стані ($\Delta_f H_{298,15}(\text{г})$) розраховували використовуючи значення ентальпії сублімації перераховані до 298,15 К. Тому з метою співставлення експериментально визначених величин було зроблено їх перерахунок на температуру 298,15 К (табл. 3) за двома різними методами. Методом розробленим на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка» (метод 1) та методом розробленим Чікосом та Агрі (метод 2).

Таблиця 3

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

Речовина	Метод	Метод ДТА			Кнудсен	$\Delta_f H_{298,15}(\text{г})$
		$\Delta_{\text{fus}} H_{298,15}$	$\Delta_{\text{vap}} H_{298,15}$	$\Delta_{\text{sub}} H_{298,15}$	$\Delta_{\text{sub}} H_{298,15}$	
I	1	16,8 ± 1,6	85,3 ± 1,9	102,1 ± 2,5	102,9 ± 5,5	230,0 ± 8,5
	2	15,4 ± 2,1	83,9 ± 1,8	99,3 ± 2,8	102,5 ± 5,6	230,8 ± 8,6
II	1	28,5 ± 1,9	111,8 ± 1,3	140,3 ± 2,3	139,8 ± 7,0	113,4 ± 7,5
	2	27,4 ± 2,3	106,9 ± 1,5	134,3 ± 2,7	138,4 ± 7,1	114,8 ± 7,6

Продовження таблиці 3

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

Експериментальне визначення вищенаведених величин – досить складний, дороговартісний і тривалий процес. Тому на практиці часто використовують методи теоретичного розрахунку термодинамічних параметрів молекул. Для розрахунку таких властивостей органічних сполук найбільше застосування знайшла адитивно-групова схема Бенсона. Враховуючи складність міжмолекулярних взаємодій у об'єктах дослідження, розрахунки проведено для газоподібного стану, в якому максимально ослаблені міжмолекулярні взаємодії, що не підпорядковуються правилам адитивності. Інкременти із базової розрахункової схеми, яку використовували для знаходження невідомого групового внеску, взято із монографії Бенсона. На основі експериментально отриманих ентальпійних характеристик ми визначили інкременти, притаманні для даного класу сполук, що відсутні в адитивній схемі Бенсона.

$$C_d - (CN)(C_d)(CO) = 158,75 \text{ кДж/моль}$$

$$C_d - (C_d)(O)(C_b) = 59,65 \text{ кДж/моль}$$

Порівняння експериментально визначених та розрахованих за адитивною схемою Бенсона ентальпій утворення похідних фуранакрилових кислот у газоподібному стані наведено у табл. 4.

Таблиця 4

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

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

З таблиці 4 видно, що експериментальні і розраховані значення ентальпій утворення в газовій фазі співпадають в межах похибки експерименту, за винятком сполук IV і дещо менше VI. З табл.1 (речовина IV) добре видно близькість розташування атомів Оксигену з нітро групи в орто- положенні та фуранового циклу. Відстань між ними становить менше 2 \AA , що спричиняє утворення відштовхувальної взаємодії між двома негативно зарядженими атомами. Такі взаємодії в –орто положенні у літературі оцінюють в ~ 25 кДж/моль, а в –мета і – пара положеннях $\sim 3\text{--}8$ кДж/моль.

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

У таблиці 5 представлені термодинамічні параметри розчинності індивідуальних досліджуваних сполук в органічних розчинниках при температурі 298,15 К; де: $\Delta_{sol}H^{\circ}$ і $\Delta_{sol}S^{\circ}$ величини ентальпії і ентропії розчинності, які включають ентальпію $\Delta_{mix}H^{\circ}$ і ентропію $\Delta_{mix}S^{\circ}$ змішування компонентів (процес утворення розчину) та параметри процесу плавлення.

Таблиця 5

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

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

Всі досліджені естери найгірше розчинялись у пропан-2-олі. Незважаючи на наявність у пропан-2-олу рухомого атома водню, а у досліджених естерів декількох електронегативних центрів (кисень карбоксильної групи та фуранового кільця і азот ціано- групи), розчинність в цьому розчиннику була найгіршою. Цей факт може свідчити про те, що доволі громіздким молекулам естерів важко руйнувати міжмолекулярні зв'язки такого сильно асоційованого розчинника, як пропан-2-ол.

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

Для більшості досліджених естерів розчинність зростає в ряду розчинників:



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

Розчинність та ентальпія змішування досліджених естерів зростає зі зменшенням їх молекулярної маси. Цей факт також може опосередковано доводити визначальну роль дисперсійних взаємодій між молекулами естерів та обраних розчинників. У загальній схемі для всіх випадків винятком є сполука VII, яка не дивлячись на велику молекулярну масу розчиняється краще за деякі інші естери. На нашу думку це може свідчити про меншу енергію міжмолекулярної взаємодії між молекулами цього естеру порівняно з іншими. Цей факт також підтверджує її аномально низька порівняно з іншими естерами ентальпія сублімації. (табл. 2)

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

Список публікацій здобувача:**Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:**

1. Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Ю. Раєвський, Г. Мельник. Термодинамічні характеристики етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – Вип. 812. – с. 8-13.
2. Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Ю. Раєвський, Г. Мельник. Энтальпия растворения и смешения этилового эфира 2-циано-3-[5-(4-метилфенил)-2-фуран] акриловой кислоты в органических растворителях // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Вип. 3. – Т. 101. – с. 19-26.
3. Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак, В. Дібрівний, В. Сергеев, Ю. Павловський. Ентальпії утворення похідних етилових естерів 2-ціано-3-(5-арил-2-фурил)акрилової кислоти у твердому стані // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57. – Ч. 2. – с. 395–400.
4. R.V. Kos, I.B. Sobechko, V.V. Kochubey, A.R. Vahula, V.V.Sergeev. Solubility of ethyl ester of 2-cyano-3- [5-(4-methylphenyl)-2-furan] acrylic acid in organic solvents // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841.– с.14-20.
5. Р. В. Кос, І. Б. Собечко, В. П. Новіков, В. В. Сергеев. Ентальпійно-ентропійні характеристики розчинення та змішування нітропохідних етилового естеру 2-ціано-[3-(4- феніл)-2-фуран] акрилової кислоти у етилацетаті // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер.: хімія –2016– №23.– с. 30-34.
6. Р.В. Кос, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак, В.В. Сергеев, Л.В. Гошко. Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – Вип. 2. – Т. 111. – с. 15-20.
7. R. Kos, I. Sobechko, Yu. Horak, V. Sergeev, V. Dibrivnyi. Thermodynamic characteristics of ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoate derivatives // Modern Organic Chemistry Research. – 2017. – Vol. 2. – Num. 2. – pp. 74-80. – DOI:10.22606/mocr.2017.22006

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. I. Sobechko, Yu. Van-Chin-Syan, Yu. Gorak, V. Turitsa, R. Kos. Thermodynamic parameters of dissolution isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-carbaldehydes in organic solvents // XIX International conference on chemical thermodynamics – Червень 24-28 2013 – Москва, Росія – с. 341.
2. И. Собечко, Н. Величковская, Р. Кос, А. Маршалек, Я. Четвержук, Ю. Ван-Чин-Сян. Термодинамические характеристики растворения функциональных производных фурана в органических растворителях // XIV Російська конференція Термофізичні властивості речовини – Жовтень 15- 17 2014 – Казань, Росія – с. 250-252.
3. Р. Кос, І. Собечко, М. Обушак, В. Сергеев. Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат та його термодинамічні характеристики // VII Міжнародна науково-технічна конференція "Хімія та сучасні технології" – Квітень 27-29 2015 – Дніпропетровськ, Україна – с. 33.
4. Я. Четвержук, А. Маршалек, Р. Кос, В. Сергеев., Б. Гайдук. Ентальпії сублимації похідних фурану // XV Міжнародна конференція "Львівські хімічні читання"–Травень 24-27 2015–Львів, Україна–с. 177.
5. A. Marshalek, R. Kos, Ya. Chetverzhuk, Yu. Horak, I. Sobechko. Sublimation enthalpies of furan derivatives // XX International conference on chemical thermodynamics – Червень 22-26 2015 – Нижній Новгород, Росія – с. 145.
6. Р. Кос, І. Собечко, М. Обушак, В. Сергеев. Термодинамічні характеристики етилового естеру 2-ціано-3-(4-нітрофеніл)-2-фурил-акрилової кислоти // II Міжнародна наукова конференція "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин" – Листопад 5-7 2015 – Львів, Україна – с. 65.
7. Р. Кос, Я. Четвержук, А. Маршалек, А. Вахула. Термодинамічні параметри розчинення арилфуранових похідних в ацетонітрилі // VII Міжнародна науково-технічна конференція "Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості" – Травень 16-21 2016 – Львів, Україна – с. 168.
8. R. Kos, V. Syva. Thermochemistry of ethyl ester of [2-cyano]3-(4-phenyl)furan acrylic acid // Міжнародна науково-практична конференція "Медичні та

фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень" – Жовтень 21-22 2016 – Одеса, Україна – с. 16-18.

9. Р. Кос, Я. Четвержук, Ю. Горак, І. Собечко, В. Сергеев. Ентальпії сублімації похідних 2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропенової кислоти // XVI Міжнародна конференція "Львівські хімічні читання" – Травень 28–31 2017 – Львів, Україна – с. ф 30.

SUMMARY

Kos Roman Volodymyrovych. Thermodynamic properties of ethyl esters of 3-(5-aryl-2-furyl)-2-cyanoacrylic acids and their solutions. – qualifying scientific work on the rights of manuscript.

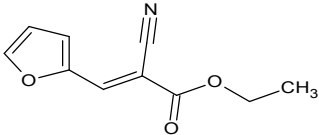
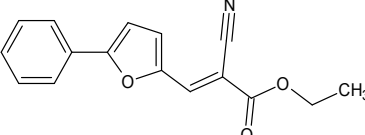
Thesis for the degree of candidate of chemical sciences (PhD) in specialty 02.00.04 "Physical Chemistry" (102 - Chemistry). - National University "Lviv Polytechnic". Lviv National University named after Ivan Franko. Lviv, 2017.

Thermodynamic characteristics of individual compounds and solutions are the main parameters for the development, optimization and forecasting of technological processes associated with chemical or phase transformations. Despite the importance of ethyl esters of furanacrylic acid, their thermochemistry studied poorly at the present time. The enthalpic characteristics data, published in the literature is not enough to provide the existing calculation schemes for calculating the enthalpy of formation, sublimation, evaporation and dissolution. Therefore, the need to study the thermodynamic properties of ethyl ester of 2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate derivatives (table 1) is an important task of thermodynamics. The topicality of the research is confirmed by the needs of the theory - an explanation of the specifics of the structure, the nature of the chemical bonds, and practice - the development of optimal technological regimes for the synthesis and purification of ethyl esters of furanacrylic acid, directed preparation of compounds with given properties.

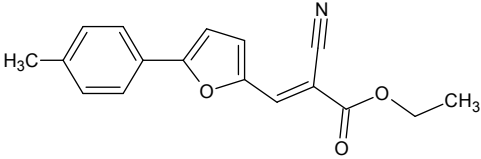
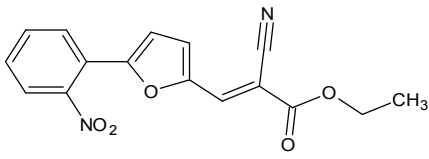
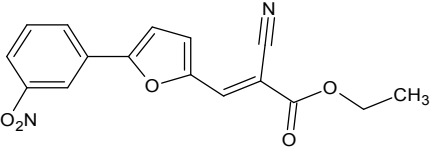
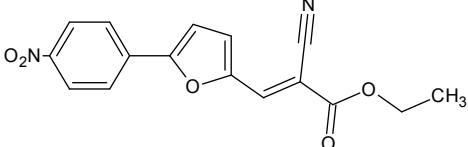
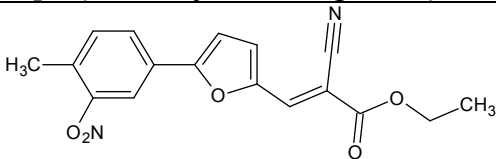
The individuality of the compounds confirmed by NMR spectroscopy data. The purity of the compounds determined by high-pressure liquid chromatography using Agilent 1100 HPLC.

Table 1

Investigated substances

Substance	M, g/mol	T _{fus} , K	Substance	M, g/mol	T _{fus} , K
Ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoat, (I)			Ethyl ester of 2-cyano [3- (4-phenyl) -2-furan] acrylic acid, (II)		
					
C ₁₀ H ₉ NO ₃	191,186	364,7±0,5	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃	267,284	391,5±1,0

Continued table 1

Substance	M, g/mol	T _{fus} , K	Substance	M, g/mol	T _{fus} , K
Ethyl ester of 2-cyano-3-[4-(4-methylphenyl)-2-furan] acrylic acid, (III)			Ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, (IV)		
					
C ₁₇ H ₁₅ NO ₃	281,311	387,7±1,0	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	437,0±1,0
Ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(3-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, (V)			Ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(4-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, (VI)		
					
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	487,3±1,5	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	523,8±1,5
Ethyl ester of 2-cyano-3-[4-(4-methyl-3-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid (VII)					
					
C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₅		326,303			427,2±1,0

The content of the main component was at least 99,2% by weight for all the investigated compounds. The nature of the impurities could not be established.

The enthalpy of combustion ($\Delta_c H^0_{298}$) of the investigated substances with subsequent calculation of their formation enthalpies in the crystalline state ($\Delta_f H^0_{298}(c)$) and gaseous ($\Delta_f H^0_{298}(g)$) states was determined by the bomb calorimetry method. Using the Knudsen effusion method, the temperature dependences of the saturated vapor pressure were investigated, from which the enthalpies of sublimation ($\Delta_{sub} H^0$) were calculated. From the thermogravimetric analysis data the enthalpies of melting ($\Delta_{fus} H^0$) and evaporation ($\Delta_{vap} H^0$) were calculated. The enthalpies of dissolution ($\Delta_{sol} H^0$) and mixing ($\Delta_{mix} H^0$) were calculated from the temperature dependence of solubility.

The experimentally determined values of the enthalpic characteristics of the investigated derivatives of furanacrylic acid esters are presented in table 2.

Table 2

Enthalpic characteristics of investigated substances

Substance	$\Delta_c H^0$	$\Delta_f H^0(c)$	$-\Delta_f H^0(g)$	$\Delta_{sub} H$	$\Delta_{fus} H$	$\Delta_{vap} H$
	kJ/mol					
I	4889,4±6,5	331,9±6,5	230,0±8,5	101,3±5,3	19,4±1,5	75,43±1,5
II	7900,1±2,7	253,2±2,7	113,4±7,5	134,7±6,2	34,6±1,8	86,1±1,3
III	8535,5±2,7	297,9±2,7	149,0±8,6	143,3±7,3	26,85±3,0	89,45±2,6
IV	7763,3±4,7	247,8±4,7	99,2±8,3	139,3±6,1	34,93±0,86	76,94±0,60
V	7735,0±4,1	277,4±4,1	123,2±9,0	142,7±7,1	58,7±7,3	78,8±6,9
VI	7705,2±8,9	306,0±8,9	118±13	176,0±9,6	76,6±3,4	90,0±3,0
VII	8395,6±6,0	295,1±6,0	155,3±10	130,5±6,6	40,88±0,62	78,2±5,2

The enthalpies of sublimation and evaporation were determined at different temperature intervals. The standard values of the enthalpy of formation in the gas state $\Delta_f H_{298,15}(g)$ were calculated using the value of the enthalpy of sublimation recalculated to 298,15 K. Therefore, in order to compare the experimentally determined values, we converted them to the standart temperature 298,15 K (table 3), using two different methods. The method developed at the department of physical and colloid chemistry of the National University "Lviv Polytechnic" (method 1) and the method developed by Chikos and Agri (method 2).

Table 3

The enthalpy of aggregate transformations (kJ/mol) recalculated to 298.15 K

Substance	Method	Method DTA			Knudsen	$\Delta_f H_{298,15}(g)$
		$\Delta_{fus} H_{298,15}$	$\Delta_{vap} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	
I	1	16,8±1,6	85,3±1,9	102,1±2,5	102,9±5,5	230,0±8,5
	2	15,4±2,1	83,9±1,8	99,3±2,8	102,5±5,6	230,8±8,6
II	1	28,5±1,9	111,8±1,3	140,3±2,3	139,8±7,0	113,4±7,5
	2	27,4±2,3	106,9±1,5	134,3±2,7	138,4±7,1	114,8±7,6
III	1	22,21±3,2	115,27±2,7	137,5±4,2	148,9±8,2	149,0±8,6
	2	19,61±3,8	110,4±3,0	130,0±4,8	147,5±8,3	150,4±8,7

Continued table 3

Substance	Method	Method DTA			Knudsen	$\Delta_f H_{298,15}(\text{g})$
		$\Delta_{fus} H_{298,15}$	$\Delta_{vap} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	
IV	1	26,70±0,92	111,03±0,62	137,7±1,2	148,6±6,9	99,2 ± 8,3
	2	23,3±1,1	103,02±0,68	126,3±1,3	145,9±7,0	101,9 ± 8,4
V	1	41,8±7,8	120,2±7,2	162±11	154,2±8,0	123,2 ± 9,0
	2	42,9±9,1	110,5±7,9	153±12	150,8±8,1	126,6 ± 9,1
VI	1	52,1±3,6	139,2±3,1	191,3±4,8	188±10	118,0 ± 13,0
	2	57,7±4,3	127,6±3,4	185,3±5,5	184±10	122,0 ± 13,0
VII	1	31,72±0,66	119,3±5,4	151,1±5,4	139,8±7,5	155,3 ± 10,0
	2	29,68±0,78	109,9±5,9	139,6±6,0	137,3±7,6	157,8 ± 10,0

Determination of the above-mentioned values experimentally is a complicated, expensive and lengthy process. Therefore, in practice, methods of theoretical calculation of thermochemical parameters of molecules are often used. To calculate such properties of organic compounds, Benson's additive-group scheme is most useful. Given the complexity of the intermolecular interactions in the objects of the study, calculations were made for a gaseous state in which the intermolecular interactions are maximally attenuated, do not obey the additivity rules. The increments from the basic design scheme used to find the unknown group contribution are taken from Benson's monograph. Based on the experimentally obtained enthalpy characteristics, we determined the growth rates characteristic for a given class of compounds, which are absent in the Benson additive scheme.

$$C_d - (\text{CN})(C_d)(\text{CO}) = 158,75 \text{ kJ/mol}$$

$$C_d - (C_d)(\text{O})(C_b) = 59,65 \text{ kJ/mol}$$

A comparison of the enthalpies of the formation of furanacrylic acid derivatives in the gaseous state determined experimentally and calculated from the Benson additive scheme filled in table 4.

Table 4

Experimentally determined and calculated by Benson's scheme enthalpies of formation of ethyl esters of furanacrylic acid in gaseous state

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

Table 4 shows that the experimental and calculated values of the enthalpies of formation in the gaseous phase coincide within the experimental error, except compounds IV and VI. From the table 1 (substance IV) is clearly visible, the closeness of the arrangement of the Oxygen atom from the nitro group in the orto-position and the Oxygen from furan ring. The distance between them is less than 2 \AA , which leads to the formation of repulsive interaction between two negatively charged atoms. Such interaction in the orto-position in the literature were estimate at $\sim 25 \text{ kJ / mol}$, and in the meta- and para- positions $\sim 3\text{-}8 \text{ kJ / mol}$.

Thus, the obtained increments open the possibility of semiempirical calculations of the enthalpies of formation of compounds containing the abovementioned fragments, taking into account the repulsive interaction.

Table 5 shows the thermodynamic parameters of solubility of individual compounds in organic solvents at 298,15 K. Where: $\Delta_{sol}H^{\circ}$ and $\Delta_{sol}S^{\circ}$ are the enthalpy and entropy of solubility, which include the enthalpy $\Delta_{mix}H^{\circ}$ and entropy $\Delta_{mix}S^{\circ}$ of mixing of the components (the process of solution formation).

Table 5

Thermodynamic parameters of solubility of ethyl esters of furanacrylic acid derivatives in organic solvents at a temperature of 298.15 K

<i>Ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoat, I.</i>				
Solvent	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$
	кДж/МОЛЬ		Дж/МОЛЬ·К	
Acetone	19,7±1,1	2,9±1,9	47,1±4,1	1,9±4,6
Acetonitrile	28,8±1,0	12,0±1,9	83,6±3,4	38,4±4,0
Benzene	34,7±1,8	17,9±2,4	96,5±6,0	51,3±6,3
Ethylacetate	30,14±0,74	13,3±1,8	82,0±2,4	36,8±3,2
Isopropanol	49,9±1,8	33,1±2,4	127,1±6,2	81,9±6,5
Tetrahydrofuran	24,6±1,0	7,8±1,9	64,4±3,7	19,2±4,2
<i>Ethyl ester of 2-cyano [3- (4-phenyl) -2-furan] acrylic acid, II.</i>				
Acetonitrile	16,74±0,58	-11,76±1,99	14,8±2,1	55,06±3,00
Ethylacetate	28,66±0,57	0,16±1,98	65,8±2,0	-7,00±2,93
Isopropanol	50,76±1,3	22,26±2,4	114,2±4,2	41,4±4,72
<i>Ethyl ester of 2-cyano-3-[4-(4-methylphenyl) -2-furan] acrylic acid, III.</i>				
Acetonitrile	35,1±1,14	12,8±3,1	76,0±4,6	20,2±5,4
Benzene	50,3±1,7	28,0±3,3	135,0±5,3	79,2±6,1
Ethylacetate	31,33±0,91	9,0±2,6	70,5±2,9	14,7±4,2
Isopropanol	40,8±2,1	18,5±3,2	81,9±6,4	26,1±6,8
<i>Ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, IV.</i>				
Acetone	30,55±1,3	3,85±1,59	59,8±4,3	-1,30±4,51
Acetonitrile	36,59±0,64	9,89±1,12	72,9±2,1	11,80±2,50
Benzene	30,38±0,66	3,68±1,13	57,9±2,2	-3,20±2,59
Ethylacetate	36,4±0,81	9,7±1,23	74,9±2,6	13,80±2,93
<i>Ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(3-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, V.</i>				
Acetone	33,86±0,11	7,94±7,81	46,6±3,4	-39,18±8,64
Acetonitrile	46,76±1,89	4,96±1,37	79,9±5,7	-5,88±9,78
Ethylacetate	36,82±0,72	-4,98±0,85	57,5±2,2	-28,28±8,24
<i>Ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(4-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, VI.</i>				
Acetonitrile	66,45±3,58	14,35±5,08	130,5±10,8	31,03±11,48
Ethylacetate	43,46±2,00	-8,64±4,12	65,4±5,9	-34,07±7,07
<i>Ethyl ester of 2-cyano-3-[4-(4-methyl-3-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, VII.</i>				
Acetonitrile	39,86±0,60	8,14±1,02	90,7±2,0	16,45±2,33
Benzene	32,23±0,86	0,51±0,93	69,8±2,6	-4,45±2,86
Ethylacetate	27,54±0,67	-4,18±0,82	50,1±2,2	-24,15±2,51
Isopropanol	64,89±2,69	33,17±1,64	141,3±8,3	67,05±8,38

All the studied esters were worst soluble in isopropanol. Despite the presence of a mobile Hydrogen atom in isopropanol, and a presence of several electronegative centers (Oxygen's of the carboxyl group and furan ring and the Nitrogen of the cyano group) the solubility of studied esters in this solvent was poor. This fact may indicate that the relatively bulky esters molecules are rather difficult to break the intermolecular bonds of such a strongly associated solvent as isopropanol.

Acetonitrile comes next, solubility in which is significantly higher than in isopropanol, but still lower than in other investigated solvents. Although acetonitrile unlike isopropanol is weakly associated solvent, but electronegative group dominates there as in investigated esters and there is no explicit electropositive center therefore it is not mobile enough to form hydrogen bonding with hydrogen atom. All this may explain the poor solubility of the studied esters in acetonitrile.

For most of the investigated esters solubility increases in a row of solvents:



Polarity of solvents reduces in this row, i.e. we can say that solubility of investigated esters increases with decreasing of polarity of the solvent. This statement may indirectly indicate a crucial dispersion interaction between molecules of studied esters and solvents.

The solubility and enthalpy of mixing of studied esters increases with decreasing of their molecular weight. This fact may indirectly prove about the decisive role of dispersive interactions between molecules of esters and selected solvents. Compound VII excludes from the general scheme in all cases and, despite its large molecular weight, dissolves better than other esters. In our opinion, this may indicate a lesser energy of the intermolecular interaction between the molecules of this ester in comparison with other. This fact confirms it's abnormally low enthalpy of sublimation compared to other esters (table. 2).

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

List of publications of the applicant:**Scientific paper in which the main results of the thesis published:**

1. R. Kos, I. Sobeckko, Yu. Horak, V. Sergeev, Yu. Raevskyy, H. Melnyk. Thermodynamic properties of ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate // Visnyk of the National University Lviv Polytechnic. Series Chemistry, technology of substances and their use. – 2015. – Issue 812. – p. 8-13 .
2. R. Kos, I. Sobeckko, Yu. Horak, V. Sergeev, Yu. Raevskyy, H. Melnyk. Enthalpies of dissolution and mixing of ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate in organic solvents. // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2015. – Issue 3. – Vol. 101. – p. 19-26.
3. R. Kos, I. Sobeckko, Yu. Horak, V. Dibrivnyi, V. Sergeev, Yu. Pavlovskiy. Enthalpies of formation of ethyl 3-(5-aryl-2-furyl)-2-cyano-acrylic acid derivatives in the solid state. // Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. – 2016. Issue 57. – Vol. 2. – p. 395–400.
4. R. Kos, I. Sobeckko, V. Kochubey, A. Vahula, V. Sergeev. Research on solubility of ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(4-methylphenyl)-2-furan] acrylic acid in organic solvents. Visnyk of the National University Lviv Polytechnic. Series Chemistry, technology of substances and their use. – 2016. – №841.– p.14-20.
5. R. Kos, I. Sobeckko, V. Novikov, V. Sergeev. Enthalpy-entropic characteristics of dissolution and mixing of nitro derivatives of ethyl 2-cyano [3-(4-phenyl)-2-furan] acrylic acid in ethylacetate // Science. app. Ternopil. National Pedagogical . Univ. Series Chemistry – 2016 – №23.– p. 30-34.
6. R. Kos, I. Sobeckko, Yu. Horak, V. Dibrivnyi, V. Sergeev. Standard enthalpies of formation of isomers of ethyl ester 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid derivatives in the crystal state. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2017. – Issue 2. – Vol. 111. – p. 15-20.
7. R. Kos, I. Sobeckko, Yu. Horak, V. Sergeev, V. Dibrivnyi. Thermodynamic characteristics of ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoate derivatives // Modern Organic Chemistry Research. – 2017. – Vol. 2. – Number 2. – pp. 74-80. – DOI:10.22606/mocr.2017.22006.

Scientific papers that certify approbation of the thesis materials:

1. I. Sobechko, Yu. Van-Chin-Syan, Yu. Gorak, V. Turitsa, R. Kos. Thermodynamic parameters of dissolution isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-carbaldehydes in organic solvents // XIX International conference on chemical thermodynamics – June 24-28 2013 – Moscow, Russia – p. 341.
2. I. Sobechko, N. Velichkivska, R. Kos, A. Marshalek, Ya. Chetverzhuk, Yu. Van Chin-Syan. Thermodynamic characteristics of dissolution of functional derivatives of furan in organic solvents // XIV Russian Conference on Thermophysical Properties of Substances – October 15-17 2014 – Kazan', Russia – p. 250-252.
3. R. Kos, I. Sobechko, M. Obushak, V. Sergeev. Ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate and its thermodynamic characteristics // VII International Scientific Conference "Chemistry and modern technology" – April 27-29 2015 – Dnipropetrovsk, Ukraine – p. 33.
4. Ya. Chetverzhuk, A. Marshalek, R. Kos, V. Sergeev, B. Haiduk. Sublimation enthalpy of furan derivatives // XIV International conference "Lviv chemical reading" – May 24-27 2015 – Lviv, Ukraine – p. 177.
5. A. Marshalek, R. Kos, Ya. Chetverzhuk, Yu. Horak, I. Sobechko. Sublimation enthalpies of furan derivatives // XX International conference on chemical thermodynamics – June 22-26 2015 – Nizhni Novgorod, Russia – p. 145.
6. R. Kos, I. Sobechko, M. Obushak, V. Sergeev. Thermodynamic characteristics of ethyl ester of 2-cyano-3-(4-nitrophenyl)-2-furanacrylic acid // II International Scientific Conference "Actual Problems of Chemistry and Technology of Organic Substances" – November 5-7 2015 – Lviv, Ukraine – p.65.
7. R. Kos, Ya. Chetverzhuk, A. Marshalek, A. Vahula. Thermodynamic parameters of dissolution of arylfuran derivatives in acetonitrile // VII International Scientific Conference "Progress in the oil gas processing and petrochemical industry" – May 16-21, 2016 – Lviv, Ukraine – p. 168.
8. R. Kos, V. Syva. Thermochemistry of ethyl ester of [2-cyano] 3-(4-phenyl) furan acrylic acid // International Scientific Conference "Medical and pharmaceutical sciences: history, current state and prospects of research" – October 21-22, 2016 – Odessa, Ukraine – p. 16-18.

9. R. Kos, Ya Chetverzhuk, Yu. Horak, I. Sobechko, V. Sergeev. The enthalpies of sublimation of 2-cyano-3-(2-furyl)-2-propeonic acid derivatives // XVI International Conference "Lviv Chemical reading" – May 28-31 2017 – Lviv, Ukraine – p. f. 30

ЗМІСТ	
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	1
ВСТУП.....	2
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
1.1. Термодинамічні характеристики естерів ненасичених кислот акрилового ряду.....	7
1.2 Термодинамічні характеристики похідних фурану.....	13
1.3 Ентальпійні характеристики розчинності похідних фуранакрилової кислоти ..	19
1.4 Висновок з літературного огляду	28
2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖЕНИХ РЕЧОВИН.....	30
2.1 Калориметричне визначення ентальпій згорання	30
2.1.1 Опис калориметричної установки	30
2.1.2. Методика проведення калориметричного дослідження	33
2.1.3 Розрахунок дійсного зростання температури у калориметричному досліді.....	36
2.1.4 Визначення кількості речовини, що згоріла в досліді.....	37
2.1.5 Визначення енергетичного еквіваленту калориметричної системи	40
2.2 Визначення температурної залежності тиску насиченої пари ефузійним методом Кнудсена	42
2.2.1 Конструктивні особливості ефузійної комірки	42
2.2.2 Методика проведення ефузійних досліджень.....	43
2.2.3 Перевірка надійності роботи ефузійної установки. Калібрування мембран....	47
2.3 Термогравіметричний метод аналізу	50

2.3.1	Опис експериментальної установки.....	51
2.4.	Гравіметричне визначення розчинності досліджуваних речовин.....	53
2.5.	Характеристика досліджуваних речовин.....	55
2.5.1	Ідентифікація досліджених речовин.....	59
2.6	Висновок.....	60
3.	ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНДИВІДУАЛЬНИХ РЕЧОВИН....	62
3.1.	Калориметричне визначення ентальпій згорання та утворення.....	62
3.1.1	Розрахунок стандартних ентальпій згорання і утворення досліджених сполук.....	63
3.2	Визначення тиску насиченої пари.....	65
3.2.1	Експериментальні дані температурної залежності тиску насиченої пари.....	68
3.2.2	Розрахунок ентальпії сублімації.....	70
3.3	Диференційно-термічний аналіз.....	71
3.3.1	Розрахунок величин ентальпій плавлення за даними дериватографічного методу аналізу.....	71
3.3.2	Визначення ентальпії випаровування за даними.....	73
	термогравіметричного аналізу.....	73
3.3.3.	Визначення коефіцієнту теплообміну.....	73
3.4.	Перерахунок ентальпій фазових переходів.....	76
	досліджуваних сполук на 298,15 К.....	76
3.5.	Висновок з розділу.....	79
4.	ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ РОЗЧИННОСТІ ДОСЛІДЖЕНИХ СПОЛУК В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ.....	80
4.1	Вибір органічних розчинників для дослідження розчинності.....	80

4.2 Розчинність твердих речовин	82
4.3 Експериментальне визначення розчинності	83
4.4 Розрахунок ентальпії та ентропії розчинення.....	88
4.5 Аналіз ентальпій та енторопій змішування	90
4.6 Висновок з розділу	94
5. АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ ТЕРМОХІМІЧНИХ ВЕЛИЧИН	95
5.1 Визначення ентальпійних характеристик досліджуваних сполук за адитивною схемою Бенсона	95
5.2 Аналіз розчинності досліджених естерів фуранакрилових кислот	101
5.3 Аналіз одержаних теплот змішування	104
5.4 Висновок з розділу	108
ВИСНОВКИ	110
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	111
ДОДАТКИ.....	124

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

$\Delta_c H$ - ентальпія згорання;	T_{boil} - температура кипіння;
$\Delta_f H$ - ентальпія утворення;	M – молекулярна маса;
$\Delta_{sub} H$ - ентальпія сублімації;	ε – діелектрична проникність;
$\Delta_{sub} S$ - ентропія сублімації;	μ – дипольний момент;
$\Delta_{vap} H$ - ентальпія випаровування;	p – тиск;
$\Delta_{vap} S$ - ентропія випаровування;	R – універсальна газова стала;
$\Delta_{sol} H$ - ентальпія розчинення;	R_m - молекулярна рефракція;
$\Delta_{sol} S$ - ентропія розчинення;	$\Delta_c U$ - зміна внутрішньої енергії;
$\Delta_{mix} H$ - ентальпія змішування;	- π - поправка Уошборна;
$\Delta_{mix} S$ - ентропія змішування;	ρ - коефіцієнт кореляції;
ΔG - енергія Гіббса;	<i>ДМСО</i> - диметилсульфоксид
x_2 - мольна частка розчиненої речовини;	<i>АЦ</i> - пропан-2-он;
C_p - теплоємність;	<i>АН</i> - ацетонітрил;
T_{fus} - температура плавлення;	<i>Б</i> - бензен;
n_D^{20} - показник заломлення;	<i>ЕА</i> - етилацетат;
	<i>i-Пр</i> - пропан-2-ол;
	<i>ТГФ</i> – тетрагідрофуран.

ВСТУП

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

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

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

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

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні завдання:

– експериментально визначити ряд термодинамічних характеристик (ентальпії згорання та утворення в конденсованому стані, температурні залежності тиску

насиченої пари, ентальпії випаровування) для етилових естерів фуранакрилових кислот;

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

– визначити температурну залежність розчинення похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата;

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

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

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

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

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті виконаної роботи:

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

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

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

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

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

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

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Метою літературного огляду є короткий опис досліджень, проведених в області вивчення термoxiмічних властивостей похідних естерів фуранакрилової кислоти. Складність даної роботи полягає у тому, що на сьогоднішній день органічні сполуки такої складної будови практично недосліджені. Тому, в огляді літератури приведено результати визначення термодинамічних параметрів речовин, що містять у своїй структурі фрагменти, характерні для класу сполук, що досліджується. Основним змістом літературного огляду є аналіз стану термодинамічних характеристик індивідуальних естерів фуранакрилових кислот для розробки теоретичних основ процесів їх одержання (стандартна ентальпія згоряння та утворення, ентальпія випаровування) та для процесів їх розділення методом перегонки (температурна залежність тиску насиченої пари речовин, розчинність).

Аналіз термoxiмічних робіт присвячений спорідненим до досліджуваних сполук проводиться згідно рекомендацій [1,2] для такого типу досліджень. При цьому увага акцентувалася на точності і надійності одержаних результатів. Для зручності порівняння результатів всі термодинамічні величини були перераховані в одиниці СІ.

Фуран і його похідні поширені у природних і синтетичних продуктах, в яких наявні цитотоксичні, протипухлинні та спозмолітичні властивості [3,4]. В інших гетероциклічних сполуках наприклад, протиракового засобу 1,3,4-тіадіазол, фармакологічні властивості і механізм дії лікарської речовини сильно залежать від типу модифікації даного гетероциклу [3]. В залежності від положення фуранового кільця відбувається зміна властивостей ізомерів фурил імідазолових сполук [5]. Зміна властивостей речовин помічена при взаємодії гетероциклів з фенільними циклами або іншими групами. [6,7,8,9]. Дослідження фурану важливе для розуміння та прогнозування його властивостей та взаємодії з іншими хімічними речовинами.

Фуранкарбонові кислоти застосовують в агрохімічній галузі для збільшення стійкості рослин [10], а також в області хімії полімерів [11] для одержання нейлону.

Окрім того, фуран володіє високою оптичною нелінійністю, яка може бути використана при виготовленні оптичних і електролюмінесцентних пристроїв [12].

Здатність фуранкарбонових кислот проявляти донорно-акцепторні властивості щодо водневих зв'язків спричиняє підвищений інтерес до їх хімічного [13] і біохімічного [14] застосування. У зв'язку з цим, вивчення структурних властивостей фуранових похідних має важливе значення відносно фармакології, фармації та хімії. Фуран є однією з найпростіших гетероциклічних ароматичних молекул. Ароматичні властивості спричинені перекриванням p-орбіталей, що задовольняє правило Хюккеля ($n = 1$ в $4n + 2$).

З моменту розвитку досліджень акрилатів і метакрилатів у 1930-ті роки, їх використання сильно зросло. Це призвело до дослідження широкого кола акрилатвмісних продуктів [15,16]. Полімери та співполімери на їх основі знаходять широке використання у виробництві пластичних полімерів [17,18,19,20], мономерних клеїв [21], емульсій [22,23], коагулянтів для промисловості [24], та захисту ґрунту [25], рідких фотополімерізуючих композицій [26,27,28,29,30]. Ціанакриловий клей забезпечує високу міцність скелювання і використовується як внутрішній суперклей, що придатний для хірургічного застосування в якості адгезивів тканини [31].

Похідні акрилової кислоти легко полімеризуються у вінілову групу, каталізуються, світлом, температурою або киснем. Етиловий естер 2-ціанакрилової кислоти володіє високою реакційною здатністю і швидко полімеризується, на відміну від менш активних метилметакрилату та 2-гідроксиетилметакрилату. Численні статті були опубліковані щодо сенсibiliзуючих властивостей акрилатів. [31,32,33].

Стрімкий розвиток "мономерної" хімії призвів до важливих наслідків [34]. З одного боку, він стимулював вивчення хімічних властивостей цвіттер-іонів, утворених α -ціанакрилатами і триалкілфосфінами, що в свою чергу, стимулювало розвиток внутрішньомолекулярного електрофільного каталізу за допомогою

фосфонієвого центру. З іншого боку, синтез ціанакрилових кислот дав підставу розраховувати на отримання нових ефірів з унікальними властивостями, які дозволять розширити експлуатаційні характеристики адгезивів холодного тверднення і відкрити нові шляхи їх застосування в промисловості, медицині та органічному синтезі. Міцність склеювання за допомогою α -ціанакрилових кислот залежить щонайменше від двох чинників: від адгезійної здатності використовуваного полімеру і від стійкості клейового шва в умовах експлуатації виробу (температура, вологість, агресивність середовища) [35].

Другий напрямок використання α -ціанакрилатів в медицині пов'язаний з створенням на їх основі лікувальних препаратів пролонгованої дії. Розроблено методику включення лікарських препаратів в полімерну матрицю α -ціанакрилатів. Так, в [36] описано нове покоління систем по доставці ліків на основі кополімерів гепарину і полі-ізобутилціанакрилату. При введенні α -ціанакрилатів у розчин препарату відбувається їх полімеризація з сорбцією молекул лікарської речовини в матриці полімерних частинок, розмір яких складає 170-350 нм. Таким чином отриманий іммобілізований апоморфін [37] і окситоцин [38].

1.1. Термодинамічні характеристики естерів ненасичених кислот акрилового ряду

Ентальпія утворення в рідкому стані метилметакрилату $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, визначена у [39]. Для цієї ж сполуки калориметричним методом знайдена ентальпія випаровування, а також розрахована ентальпія утворення в стані ідеального газу [40,41]. Термодинамічні властивості метилметакрилату в конденсованому стані при різних температурах приведені в роботі [42].

Для рідкого бутилметакрилату $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ визначена теплоємність C_p при трьох температурах [43]. А для метилакрилату $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ в конденсованому стані при різних температурах подаються термодинамічні функції C_p , S , H [42]. Відзначимо, що для бутилметакрилату та

метилакрилату відсутні величини ентальпій згоряння, утворення та випаровування, що були предметом наших експериментальних досліджень.

Етилакрилат $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, досліджений у праці румунських авторів [44]. Для нього калориметричним методом визначені стандартна ентальпія згоряння $\Delta_c H^\circ_{298}$ в рідкому стані та ентальпія випаровування $\Delta_v H^\circ$ при температурі 346 К, а також розрахована ентальпія утворення $\Delta_f H^\circ_{298}$. Похибка експериментальних результатів подана тільки для ентальпії згоряння. Крім того, достовірність отриманих величин піддається сумніву через відсутність інформації, що вимагається згідно рекомендацій [1], та інших літературних джерел в якості порівняння для етилового естеру акрилової кислоти.

У [41] подані результати калориметричного вимірювання ентальпій згоряння і випаровування гліцидилметакрилату $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$. Для даних характеристик вказана точність їх експериментального визначення. На основі ентальпії згоряння розраховані $\Delta_f H^\circ_{298}$ в рідкому та з використанням $\Delta_v H^\circ$ в газоподібному станах. Висока чистота речовини (99,8 мас.%) та детальна інформація щодо первинних даних і статистичної обробки результатів дослідів свідчать про надійність термодинамічних величин, одержаних у роботі.

Ще один естер α -заміщеної акрилової кислоти, метил- α -третбутилакрилат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ методом бомбової калориметрії спалювання досліджений у роботі [45]. Автори експериментально одержали стандартну ентальпію згоряння $\Delta_c H^\circ_{298}$ і розраховали на її основі стандартну ентальпію утворення $\Delta_f H^\circ_{298}$ в рідкому стані для цього естеру із зазначенням точності отриманих результатів. У цій же роботі визначені ентальпії згоряння та утворення в рідкому стані метилового естеру α -третбутилпропіонової кислоти $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, насиченого аналога α -третбутилакрилової кислоти. Відомі термодинамічні величини для двох метилових естерів насиченої і ненасиченої кислот можуть служити матеріалом для порівняння і визначення впливу подвійного зв'язку на термодинамічні властивості естерів.

У працях [46] і [47] досліджені β -заміщені акрилові естери: етил- β -вінілакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ і етил-транс- β -фенілакрилат $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (етиловий естер коричної кислоти). Для них визначено стандартні ентальпії згоряння і утворення в рідкому стані, а що стосується етил- β -вінілакрилату – також ентальпії випаровування та утворення в газоподібному стані. Експерименти проводились на калориметрі з ізотермічною оболонкою. Будь-які первинні дані та інформація про обробку результатів дослідів відсутні. Крім того, інших літературних джерел, в яких приводились би термодинамічні характеристики цих естерів, не виявлено. Тому важко судити про достовірність результатів даних робіт.

Ретельний огляд існуючої літератури з термохімії естерів ненасичених кислот дозволив виділити ряд алкільних естерів кротонової (2-бутенової) кислоти, який зосереджений тільки в одній праці Едмунда Шьонберга [48]. Автором приведені ентальпійні характеристики для метилового, етилового, пропілового, ізопропілового, бутилового, ізобутилового, вторбутилового та ізопентилового (ізоамілового) естерів кротонової кислоти. Проте, у роботі не вказується на важливі деталі експериментів, не подається необхідної характеристики дослідних зразків, хоча наведені результати вважаються досить точними. Достовірність їх може бути піддана сумніву ще й через відсутність інших літературних джерел для порівняння. Методом статичної бомбової калориметрії визначені стандартні ентальпії згоряння перелічених рідких естерів кротонової кислоти з поданням похибки експерименту, розраховано на їх основі стандартні ентальпії утворення при 298,15 К. Автор також приводить експериментальні значення калориметрично визначених ентальпій випаровування та подає розраховані на їх основі стандартні ентальпії утворення в стані ідеального газу.

У інших джерелах подається тільки стандартна ентальпія утворення в рідкому стані третбутилпероксикротононату $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$ [49]. В доповнення

до ряду алкільних естерів кротонової кислоти, описаних у статті [48], одержані стандартні ентальпії згоряння і утворення в рідкому стані для етил- β -етоксикротононату $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)=\text{CH-COOCH}_2\text{CH}_3$ [50]. Значення $\Delta_c H^\circ_{298}$ і $\Delta_f H^\circ_{298}$ становлять відповідно $-4501,90 \pm 2,09$ і $-646,97 \pm 2,13$ кДж/моль.

Термодинамічні характеристики естерів 2-пентенової кислоти досліджені у двох працях вже згаданого Е. Шьонберга [48], [49]. Автор знову ж таки, як і у випадку з естерами кротонової кислоти, приводить величини ентальпій згоряння і утворення в різних агрегатних станах та ентальпії випаровування із зазначенням похибок результатів.

У статті [48] автор інформує, що методом статичної бомбової калориметрії ним визначені стандартні ентальпії згоряння і утворення етилових естерів цис- та транс-2-пентенової кислот в рідкому стані. Ентальпії випаровування та утворення в стані ідеального газу цих ізомерів також приводяться у даній роботі з вказівками похибки експериментів і розрахунків.

Пропіловий, ізопропіловий, бутиловий, ізобутиловий та вторбутиловий естери 2-пентенової кислоти були досліджені та описані у праці [49]. Автором встановлені ентальпії згоряння та утворення цих естерів у рідкому стані, приведені експериментальні значення ентальпії випаровування та утворення в стані ідеального газу.

Речовини спалювали у стаціонарній бомбі при 298 К в атмосфері кисню під тиском $30,4 \cdot 10^5$ Па. У дослідах використовували водяний калориметр з ізотермічною оболонкою. Естери очищали багатократною перегонкою під вакуумом і аналізували на вміст *C* і *H*. Достатній ступінь чистоти речовин підтверджувало хороше співпадіння значень ентальпій згоряння зразків на різних послідовних стадіях їх очистки. Хоча результати вважаються досить точними і добре узгоджуються між собою, однак через відсутність відомостей відносно чистоти об'єктів дослідження та

інформації з інших джерел щодо термодинамічних параметрів цих речовин не можна однозначно стверджувати про істинність встановлених термохімічних величин.

Термодинамічні властивості монопероксиестерів ненасиченої дикарбонової кислоти (фумарової) досліджені у роботі [50]. Методом бомбової калориметрії визначені ентальпії згорання і розраховані на їх основі стандартні ентальпії утворення в рідкому стані метилтретбутилперфумарату $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$ і алілтретбутилперфумарату $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OOC}(\text{CH}_3)_3$. Значення цих характеристик становлять: для першого пероксиестеру $-6117,0 \pm 1,7$ і $-746,8 \pm 1,7$ кДж/моль та для другого $-5942,0 \pm 4,2$ і $-673,2 \pm 4,2$ кДж/моль відповідно. Вказані сполуки очищали фракційною вакуумною перегонкою з наступним хроматографуванням на силікагелі. Про ступінь чистоти одержаних речовин судили за результатами аналізів на активний кисень, котрі відповідали розрахунковим величинам на $99,9 \pm 0,2$ мол.%. Повноту згорання зразків визначали за масою утвореного CO_2 (точність аналізу $\pm 0,012$ мол.%). Речовини спалювали в тонкостінних скляних ампулах. Для підпалювання використовували брикет еталонної бензойної кислоти, енерговиділення від згорання якого не перевищувало 10% від загальної кількості енергії, що виділилось у досліді.

У роботі [51] були визначені термодинамічні властивості похідних 3-метилбут-2-еноату. Ентальпії згорання речовин були визначені калориметрією спалювання з використанням ізопериболічної бомби. Зразки поміщалися у ампули промислового виготовлення (NeoLab, Heidelberg), об'ємом 1 мл. Ентальпії пароутворення розраховували використовуючи дані температурних залежностей тисків насиченої пари одержаних калориметрією випаровування. З експериментальних даних були розраховані ентальпії утворення в газоподібному стані та порівняні з розрахованими квантово-хімічними методами.

Ентальпії згорання, випаровування та утворення у рідкому та газоподібному стані естерів ненасичених кислот при 298,15 К, відображені у табл. 1.1

Таблиця 1.1

Термодинамічні характеристики естерів ненасичених кислот

Досліджувана речовина	$-\Delta_c H^0$	$-\Delta_f H^0$	$\Delta_v H^0$	$-\Delta_f H^0(g)$
	кДж/моль			
Естери акрилових кислот				
$(CH_3)_2C=CHCOOCH_3$	–	418,8	–	–
$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	–	371,1	37,24	331,0
$CH_2=CHCOOC_2H_5$	$2717,5 \pm 11,7$	–	36,32	354,2
$CH_2=C(CH_3)COOCH_2-CH(O)CH_2$	$3728,3 \pm 0,65$	$454,4 \pm 2,6$	$61,21 \pm 0,36$	$393,2 \pm 2,7$
$CH_2=C(COOCH_3)-C(CH_3)_3$	$4727,5 \pm 8,4$	$421,3 \pm 8,4$	–	–
$CH_2=CH-CH=CH-COOC_2H_5$	$3845,5 \pm 2,5$	$338,1 \pm 2,5$	$48,53 \pm 1,25$	$289,5 \pm 2,9$
$C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5$	$5728,6 \pm 1,1$	$315,0 \pm 1,1$	–	–
Естери 3-метилбут-2-енової кислоти				
$CH_3-C(CH_3)=CH-COOCH_3$	$3372,8 \pm 1,3$	$417,5 \pm 1,5$	$46,9 \pm 0,2$	$370,6 \pm 1,5$
$CH_3-C(CH_3)=CH-COOC_2H_5$	$4014,5 \pm 2,1$	$455,0 \pm 2,3$	$49,3 \pm 0,2$	$405,7 \pm 2,3$
$CH_3-C(CH_3)=CH-COOC_3H_7$	$4669,6 \pm 2,6$	$479,4 \pm 2,8$	$53,0 \pm 0,2$	$426,4 \pm 2,8$
$CH_3-C(CH_3)=CH-COOC_4H_9$	$5319,0 \pm 2,6$	$509,3 \pm 2,9$	$56,6 \pm 0,2$	$452,6 \pm 2,9$
$CH_3-C(CH_3)=CH-COOCH_3-CH(CH_3)CH_3$	$4657,5 \pm 3,2$	$491,4 \pm 3,4$	$50,0 \pm 0,2$	$441,4 \pm 3,4$
Естери кротонової кислоти				
$CH_3-CH=CHCOOCH_3$	$2728,0 \pm 1,7$	$382,8 \pm 1,7$	$41,0 \pm 1,25$	$341,8 \pm 2,1$
$CH_3-CH=CHCOOC_2H_5$	$3370,2 \pm 2,1$	$420,1 \pm 2,1$	$44,35 \pm 1,25$	$375,7 \pm 2,5$
$CH_3-CH=CHCOOC_3H_7$	$4026,3 \pm 2,5$	$443,1 \pm 2,5$	$48,12 \pm 1,25$	$395,0 \pm 2,9$
$CH_3-CH=CHCOOC_2H_5$	$4012,5 \pm 2,5$	$456,9 \pm 2,5$	$46,02 \pm 1,25$	$410,9 \pm 2,9$

Продовження таблиці 1.1

Досліджувана речовина	$-\Delta_c H^0$	$-\Delta_f H^0$	$\Delta_v H^0$	$-\Delta_f H^0$ (g)
	кДж/моль			
$\text{CH}_3\text{-CH=CHCOOC}_2\text{H}_5$	4681,1±2,9	467,8±2,9	51,88±1,25	415,9±3,3
$\text{CH}_3\text{-CH=CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	4674,8±2,9	474,0±2,9	50,21±1,25	423,8±3,3
$\text{CH}_3\text{CH=CHCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	4674,4±1,7	474,5±1,7	49,37±1,25	425,1±2,1
$\text{CH}_3\text{-CH=CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	5327,5±2,9	500,8±2,9	53,97±1,25	446,8±3,3
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOOC}(\text{CH}_3)_3$	—	416,7±5,0	—	—
Естери пент-2-енової кислоти				
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-COOC}_2\text{H}_5$	4028,8±2,5	440,6±2,5	46,02±1,25	394,5±2,9
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=C-COOC}_2\text{H}_5$	4027,1±3,3	442,2±3,3	48,12±1,25	394,1±3,8
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CHCOO}(\text{C}_3\text{H}_7)$	4684,0±3,3	464,8±3,3	51,88±1,25	413,0±3,8
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-COOCH}(\text{CH}_3)_2$	4670,2±3,3	478,6±3,3	49,37±1,25	429,3±3,8
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CHCOOC}_4\text{H}_9$	5333,3±2,5	495,0±2,5	55,23±1,25	439,7±2,9
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	5321,6±2,5	506,7±2,5	53,55±1,25	453,1±2,9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH=CH-COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	5317,9±2,1	510,4±2,1	52,72±1,25	457,7±2,5

1.2 Термодинамічні характеристики похідних фурану

У своїй роботі Верьовкін і Велле [52] визначали термодинамічні характеристики 2,5-диметилфурану, 2-трет-бутилфурану та 2,5-дитретбутилфурану. Ентальпії згорання та утворення у конденсованій фазі визначали методом бомбової калориметрії спалювання з використанням ізопериболічного мікрокалориметра зі статичною бомбою. Ентальпії пароутворення досліджених сполук були визначені з їх рівноважних тисків насиченої пари. З одержаних даних були розраховані ентальпії утворення в газовій фазі. Отримані термохімічні величини відображені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Результати термохімічного дослідження похідних фурану

Речовина	$-\Delta_c H^0$	$-\Delta_f H^0$	$\Delta_v H^0$	$-\Delta_f H^0(g)$
	кДж/моль			
2,5-диметилфуран	3344,4±0,95	159,9±0,95	31,8±0,25	128,1±0,98
2-трет-бутилфурану	4661,1±0,+68	201,9±0,68	38,1±0,35	163,8±0,76
2,5-дитретбутилфурану	7230,4±0,84	350,0±0,84	56±1,1	293,9±1,4

На основі отриманих та теоретично розрахованих величин, були зроблені висновки про природу напружень, які виникають під час заміщення Гідрогену у фурановому кільці на третбутильний замісник. Також ентальпії утворення були розраховані теоретично за адитивною схемою Бенсона. Різниця між експериментальними і теоретичними значеннями була пояснена в контексті напружень, які виникають між фурановим циклом та третбутильним замісником. Отримані значення можна використовувати як поправки до адитивної схеми Бенсона, для сполук з даним фрагментом.

У статті [53] досліджували термодинамічні властивості 2- та 3-фуранкарбонових кислот. Диференційно-скануючою калориметрією визначали ентальпії плавлення та теплоємність досліджуваних сполук. За допомогою ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу була досліджена будова кристалічних решіток похідних фурану. Зроблені висновки про їх взаємозв'язок з ентальпією плавлення.

В [54] проаналізовано термодинамічні властивості 2-фуранкарбонітрилу, 2-ацетилфурану та 3-фуральдегіду. Мольні ентальпії спалювання були визначені методом бомбової калориметрії у статичній бомбі. Ентальпії пароутворення цих рідких сполук були визначені високотемпературною мікрокалориметрією. Зразки поміщали у ампули з поліестерної плівки і переносили їх у статичну бомбу. Після чого додавали 1 мл води і заповнювали бомбу 30 атм кисню. Мольні ентальпії

пароутворення визначали з використанням методу мікрокалориметричної сублімації краплі у вакуумі. Отримані термохімічні величини наведені у табл. 1.3

Таблиця 1.3

Стандартні молярні ентальпії утворення досліджуваних сполук при 298,15 К

Речовина	$-\Delta_f H^0$	$\Delta_v H^0$	$-\Delta_f H^0$ (g)
	кДж/моль		
2-фуранкарбонітрил	-62,0±1,0	44,8±0,4	-106,8±1,1
2-ацетилфуран	260,4±1,2	53,0±0,6	207,4±1,3
3-фуральдегід	200,0±1,0	48,1±0,5	151,9±1,1

Опираючись на експериментальні дані були зроблені висновки про вплив замісників $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, і $-\text{COCH}_3$ в (орто-,мета-) положеннях на термодинамічні властивості речовин. Отримані значення порівняли з термохімічними властивостями похідних тіофену. Внаслідок чого встановлено постійну різницю термодинамічних величин при переході від похідних фурану до похідних тіофену. Отримані значення наведені у табл. 1.4

Таблиця 1.4

Стандартні молярні ентальпії утворення у газі при 298,15 К деяких заміщених тіофенів і фуранів

X	$\Delta_f H^0$ (g), кДж/моль	
	Тіофени $\text{C}_4\text{H}_3\text{XS}$	Фурани $\text{C}_4\text{H}_3\text{XO}$
2-CN	248,0±1,5	106,8±1,1
3-CN	248,6±2,4	–
2-CHO	-7,1±1,9	-151,0±4,6
3-CHO	-7,4±1,9	-151,9±1,1
2-COCH ₃	-59,2±2,1	207,4±1,3
3-COCH ₃	-54,5±1,8	–

Ентальпії спалювання та сублімації похідних фуранакрилових кислот визначених бомбовою калориметрією спалювання та мікрокалориметрією запропоновані у [55], та наведені у табл. 1.5. Ентальпії сублімації 2-,3-фуранакрилових кислот, 3-(2-фурил)-2-акролеїну, 2-фуранакрилонітрилу додатково визначались ефузійним методом Кнудсена. Запалювання зразків проводилося розрядом конденсатора ємністю 1400 мФ через платинову дротину. Зразки поміщали у запаяні ампули з поліестеру. Для ефузійних досліджень використовували мембрану діаметром 0,0125 мм.

Таблиця 1.5

Ентальпійні характеристики похідних фурану

Речовина	$-\Delta_c H^0$	$-\Delta_f H^0$	$\Delta_{sub}^C H^0$	$\Delta_{sub}^K H^0$	$-\Delta_f H^0$ (г)
	кДж/моль				
2-фуран-акрилова кислота	3149,8±0,5	462,3±1,0	103,0±0,7	103,3±0,5	359,0±1,1
3-фуран-акрилова кислота	3151,5±0,7	460,6±1,2	104,9±1,1	106,8±0,5	353,8±1,3
3-(2-фурил)-2-акролеїну	3425,7±1,2	186,3±1,5	82,3±0,4	–	104,0±1,6
2-фуран-акрилонітрил	3562,5±1,3	-93,4±1,6	65,2±0,6	–	-158,6±1,7

Тут $\Delta_{sub}^C H^0$ – ентальпія сублімації визначена мікрокалориметричним методом, а $\Delta_{sub}^K H^0$ – ентальпія сублімації визначена ефузійним методом Кнудсена

Ентальпії сублімації визначені двома різними методами співпадають в межах похибки вимірювання. Значення ентальпії утворення у газовій фазі вінілфуранових похідних були порівняні з відповідними даними для фуранових похідних. Порівняння показало постійну різницю між ентальпіями їх утворення у газовій фазі.

В іншій роботі [56] автори досліджують ентальпійні характеристики похідних фурану тими ж методами, що й у [52]. Ентальпії утворення у конденсованому стані, сублімації/випаровування, а також ентальпія утворення для 2,5-диметил-3-фуранкарбоксихільної кислоти (I), 3-ацетил-2,5-диметилфурану (II), 4,5-диметил-2-фуралдегіду (III) в газі приведено у табл. 1.6.

Таблиця 1.6

Стандартні ентальпії утворення у твердому, рідкому та газоподібному станах та ентальпії сублімації/випаровування при 298,15 К

Речовина	$-\Delta_c H^0(c,l)$	$-\Delta_f H(c,l)$	$\Delta_{sub}^c H^0(c,l)$	$\Delta_{sub}^k H^0(c,l)$	$\Delta_f H(g)$
	кДж/моль				
I(c)	3297,5±1,2	600,4±1,5	99,0±1,7	100,9±0,5	499,5±1,6
II(l)	4225,1±1,4	352,1±1,8	57,5±1,5	–	294,6±2,3
III(l)	3603,4±1,4	294,5±1,7	57,7±0,6	–	236,8±1,8

З одержаних даних ентальпій утворення в газоподібному стані були розраховані інкрименти введення метильної групи замість Гідрогену у фурановий цикл. Показані можливі альтернативні способи розрахунку термодинамічних властивостей похідних фурану з метильним і оксиметильним фрагментом.

У роботі Балепіна, Лебедева та ін. [57] досліджувались термодинамічні властивості нітропохідних фурану. Досліджувані зразки попередньо очищали перекристалізацією різної кратності. Чистота сполук підтверджувалася методом тонкошарової хроматографії та виходячи з кривих плавлення. Ентальпії пароутворення визначали ефузійним методом Кнудсена. Ентальпії спалювання та утворення в конденсованій фазі визначали напівмікрокалориметричним методом. З одержаних даних було розраховано ентальпії утворення у газовій фазі. Отримані значення наведені у табл. 1.7

Таблиця 1.7

Стандартні ентальпійні характеристики нітропохідних фурану

Речовина	R ¹ -Фуран- R ²		-Δ _f H ⁰	Δ _v H ⁰	-Δ _f H ⁰ (g)
	R ¹	R ²	кДж/моль		
I	NO ₂	H	24,9±0,1	18,0±0,5	6,9±0,6
II		CHO	54,2±0,1	19,0±0,6	35,2±0,6
III		CH(OCOCH ₃) ₂	214,6±0,2	30,2±0,6	184,4±0,6
IV		COOCH ₃	112,6±0,1	24,9±0,5	87,7±0,5
V		CH=CHCHO	38,9±0,3	23,4±0,5	15,5±0,6
VI		COOH	123,6±0,2	—	—
VII		CH=CHCH(OCOCH ₃) ₂	208,5±0,3	—	—
VIII		CH=N-NHCONH ₂	54,0±0,3	—	—
IX		CONH ₂	79,4±0,1	—	—
X		H	CH(OCOCH ₃) ₂	210,9±0,1	26,2±0,6
XI	COOCH ₃		107,6±0,1	10,8±0,2	96,8±0,5

Ентальпії спалювання 2-ацетилпіролу, 2-ацетилфурану та 2-ацетилтіофену визначалися бомбовою калориметрією з статичною і поворотною бомбою [58]. Теплоємності і чистота сполук були визначені методом диференційно-скануючої калориметрії. При спалюванні використовувались поліетиленові ампули. Отримані енергії спалювання : -3191,1±0,6 кДж/моль для 2-ацетилпіролу; -2933,8±0,7 кДж/моль для 2-ацетилфурану; -3690,4±0,8 кДж/моль для 2-ацетилтіофену. З отриманих величин енергії спалювання, стандартні ентальпії утворення у конденсованому стані були розраховані, та становлять : -163,51±0,97 кДж/моль , -283,50±1,06 кДж/моль та -123,93±1,15 кДж/моль, відповідно.

Температурна залежність тиску насиченої пари фурану, 2-метилфурау, і 2,5-диметилфурану [59] досліджувалась високотемпературним тензиметром з

вібруючою трубою в температурному інтервалі 283-338 К. З досліджених термофізичних властивостей зроблені висновки про можливі сфери застосування даних сполук.

У роботі [60] вивчалися термодинамічні властивості ароматичних карбонових кислот, наведених у таблиці 1.8. Проводився аналіз експериментальних і теоретично розрахованих за квантово-хімічними методами термодинамічних характеристик.

Таблиця 1.8

Стандартні молярні ентальпії при 298,15 К

Речовина	$\Delta_f H^0$	$\Delta_{sub} H^0$	$\Delta_f H^0 (g)$
	кДж/моль		
1-Нафталенкарбонова кислота	-333,5±1,0	110,8±0,8	-222,7±1,3
2-Нафталенкарбонова кислота	-346,1±1,5	115,0±0,9	-231,1±1,7
2-фуранкарбонова кислота	-498,5±1,4	88,2±1,5	-410,3±2,1
3-фуранкарбонова кислота	-502,4±1,6	86,6±0,5	-415,8±1,7
2-тіофенкарбонова кислота	-350,4±1,4	91,2±1,3	-259,2±1,9
3-тіофенкарбонова кислота	-353,7±1,4	91,9±0,9	-261,8±1,7

Ентальпії утворення ароматичних кислот порівняні з ентальпіями утворення ароматичних циклів похідних якими вони є. Показана приблизна рівність ентальпії утворення кислоти з ароматичної сполуки.

1.3 Ентальпійні характеристики розчинності похідних фуранакрилової кислоти

У своїй роботі [61] китайські вчені представили дані по розчинності фуран-2-карбонової кислоти у шести розчинниках включаючи етанол, пропанон, пропан-1-ол, метилацетат, етилацетат і воду. Окрім того, представлено результати по визначенню температури плавлення ($403,55 \pm 0,5$ К) фуран-2-карбонової кислоти за допомогою диференційно-скануючої калориметрії. Використовуючи дані по розчинності було

розраховано ентальпія та ентропія розчинення, а також вільна енергія Гіббса (табл. 1.9).

Таблиця 1.9

Ентропія та ентальпія розчинення, енергія Гібса фуран-2-карбонової кислоти

Розчинник	$\Delta_{solv}S^0$	$\Delta_{solv}H^0$	ΔG^0
	Дж/моль·К	кДж/моль	
Етанол	0,3756	168,04	56,057
Пропанон	0,3707	167,64	57,112
Пропан-1-ол	0,4438	191,74	59,416
Метилацетат	0,4847	211,43	66,916
Етилетаноат	0,5837	247,85	73,816
Вода	1,913	754,93	184,59

Показано закономірне зростання розчинності досліджуваної кислоти з підвищенням температури. Розчинність фуран-2-карбонової кислоти спадає у такому ряді розчинників: етанол>пропанон>пропан-1-ол>метилацетат>етилетаноат>вода. Отриманий результат добре корелює із правилом "подібне розчиняється в подібному", а також відображає можливість утворення водневих зв'язків між фуран-2-карбоною кислотою та молекулами розчинника.

Встановлено, що величини $\Delta_{solv}S$, $\Delta_{solv}H$, та ΔG у всіх розчинниках позитивні, що вказує на ендотермічний, ентропійний і не спонтанний процес розчинення. Значення $\Delta_{solv}H$ збільшується із зменшенням розчинності, що пояснюється затратою більшої енергії для нівелювання когезійної взаємодії між розчиненою речовиною і розчинником при розчиненні.

У статті Собечко І. і Прокоп Р. [62] за температурною залежністю розчинності 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти обчислено ентальпію та ентропію

розчинення в ацетонітрилі, бензені, диметилкетоні, пропан-2-олі та етилацетаті. Методом диференційно-термічного аналізу визначено теплоту плавлення і температуру плавлення ($\Delta_{fus}H_{458,1} = 32,6 \pm 1,1$ кДж/моль, та $T_{fus} = 458,1$ К) відповідно. Проаналізовано вплив розчинників на ентропію та ентальпію змішування.

Експериментальні дані опрацьовано методом найменших квадратів за лінійною формою рівняння Шредера $\ln x_2 = \Delta_{sol}H / RT + \Delta_{sol}S / R$ і наведено в табл. 1.10.

Таблиця 1.10

Термодинамічні параметри розчинності 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в органічних розчинниках за 298,15 К

Розчинник	x_2	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$	$\Delta_{ideal}S^0$
	мол., %	кДж/моль		Дж/моль·К		
Диметилкетон	2,80±0,16	16,61±0,36	-7,6±1,5	25,8±1,2	-22,7±4,9	37,9
Етилацетат	2,35±0,07	17,24±0,34	-7,0±1,4	26,8±1,1	-21,7±4,8	39,4
пропан-2-ол	1,51±0,06	22,68±0,85	-1,52±1,9	41,9±2,7	-6,6±7,4	43,1
Бензен	0,67±0,09	28,8±1,4	4,6±2,5	54,9±4,5	6,4±8,2	49,9
Ацетонітрил	0,30±0,03	26,99±0,81	2,8±1,9	41,7±2,6	-6,8±6,3	56,6

У цій таблиці також відображено розчинність кислоти x_2 за середньої температури дослідів (298,15 К); похибки всіх значень приведені для рівня значимості 0,95.

Отримані результати показали від'ємне та додатне відхилення від закону Рауля, що характерно для теплот змішування. Це пояснюється зміною типів водневого зв'язку, які існують між молекулами індивідуальних речовин та компонентами розчину. Знак теплового ефекту, який супроводжує утворення розчину визначений різницею між значеннями енергії міжмолекулярних зв'язків, які руйнуються та утворюються в цьому процесі.

У іншій статті [63] для 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду (I), 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової (II) і 3-[5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-] пропенової кислот (III) визначено ентальпії та ентропії розчинення в ацетонітрилі, диметилкетоні, пропанолі-2, етилацетаті. Отримані експериментальні результати зібрані у табл. 1.11.

Таблиця 1.11

Розчинність та термодинамічні функції розчинності досліджуваних сполук при 298,15 К в органічних розчинниках

Речовина	$x_2 \cdot 10^3$	$\Delta_{sol} H^0$	$\Delta_{mix} H^0$	$\Delta_{sol} S^0$	$\Delta_{mix} S^0$
	мол., %	кДж/моль		Дж/моль·К	
Ацетонітрил					
I	46,7±2,7	34,54±0,54	5,9±1,3	90,4±1,8	13,9±4,3
II	1,42±0,22	24,33±0,98	0,54±1,2	27,1±3,2	-15,4±5,9
III	2,93±0,15	25,06±0,37	9,6±1,1	35,6±1,2	-3,4±2,8
Диметилкетон					
I	68,8±8,0	29,60±0,56	0,9±1,4	77,1±1,8	0,6±4,3
II	8,6±1,4	19,85±0,94	-3,9±1,2	27,1±3,2	-15,4±5,9
III	22,7±1,5	17,71±0,37	2,2±1,1	27,9±1,2	-11,1±2,8
Пропан-2-ол					
I	1,31±0,10	55,97±0,92	27,3±1,7	132,6±2,9	56,1±5,4
II	1,50±0,15	42,6±1,4	18,8±1,6	89,0±4,4	46,5±7,1
III	2,16±0,12	40,38±0,84	24,9±1,6	84,5±2,7	45,5±4,3
Етилацетат					
I	36,8±3,1	27,58±0,48	-1,1±1,3	65,1±1,6	-11,4±4,1
II	3,15±0,62	23,2±1,3	-0,6±1,5	29,9±4,2	-12,6±6,9
III	8,71±0,70	18,74±0,44	3,2±1,2	23,4±1,4	-15,6±3,0

З урахуванням ентальпії плавлення розраховані ентальпії і ентропії змішування досліджених речовин при 298,15 К. Проведено аналіз впливу міжмолекулярних взаємодій в досліджених розчинах на розчинність досліджених речовин і їх ентальпії змішування.

Показано, що вклад в енергію міжмолекулярних взаємодії 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду дисперсійної складової перевищує 90%. Кислоти 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонова і 3-[5-(2-нітрофеніл)-фуран-2] пропенова в рідкому стані існують у вигляді димерів, пов'язаних двома водневими зв'язками $E_H \sim 45 \pm 5$ кДж, які руйнуються при випаровуванні ($T > 450$ К). При їх розчиненні ($T < 330$ К) в досліджених розчинниках димери зберігаються, суттєво зменшуючи полярність молекул і здатність до їх участі у міжмолекулярній взаємодії з молекулами розчинника, чим і пояснюються деякі аномалії, зафіксовані в експериментальній частині роботи.

Роботи Четвержук Я. присв'ячені дослідженню розчинності пропенамідів [64,65,66] За температурною залежністю розчинності 2-фурил-2-ціано-2 пропенаміду вираховано ентальпію та ентропію його розчинення в бензені, диметилкетоні та пропан-2-олі. Методом диференційно-термічного аналізу визначено теплоту плавлення ($\Delta_{fus}H_{426,9} = 21,7 \pm 1,1$ кДж/моль). Розчинність 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-пропенаміду в ацетонітрилі, пропан-2-оні, пропан-2-олі та етилацетаті в інтервалі температур 295,0-346,5 К визначено у [70]. Експериментальні дані оброблені методом найменших квадратів за лінійною формою рівняння $\ln x_2 = \Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R$ наведені в табл. 1.12, де, для зручності порівняння отриманих величин, також наведено розчинність речовини x_2 за температури 298 К.

У цих статтях також наведені значення ентальпії та ентропії плавлення визначені методом ДТА та перераховані до 298 К. Для 2-фурил-2-ціано-2-пропенамід $\Delta_{fus}H_{298} = 16,8 \pm 1,1$ кДж/моль; $\Delta_{fus}S_{298} = 37,3 \pm 3,7$ Дж/моль·К,

відповідно для 2 ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-пропенаміду $\Delta_{fus}H_{298} = 25,8 \pm 1,3$ кДж/моль; $\Delta_{fus}S_{298} = 43,4 \pm 1,7$ Дж/моль·К.

Таблиця 1.12

Термодинамічні параметри розчинності 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміду та 2 ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-пропенаміду в органічних розчинниках за 298,15 К

Розчинник	$x_2 \cdot 10^3$	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$
	мол., %	кДж/моль		Дж/моль·К	
2-фурил-2-ціано-2-пропенамід					
Бензен	0,016±0,01	20,9±2,0	4,1±2,3	17,0±6,1	-20,3±7,1
Диметилкетон	0,21±0,06	21,25±0,68	4,5±1,3	39,0±2,2	1,7±2,5
Пропан-2-ол	0,029±0,01	45,6±1,4	28,8±1,8	104,5±4,4	66,7±4,5
2 ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-пропенаміду					
Ацетонітрил	0,13±0,01	34,7±1,3	8,9±1,8	42,0±4,0	-1,4±4,3
Диметилкетон	0,39±0,01	25,65±0,92	-0,2±1,6	20,9±2,9	-22,5±3,4
Пропан-2-ол	0,016±0,002	74,4±1,7	48,6±2,1	157,8±5,2	114,4±5,5
Етилацетат	0,16±0,01	49,5±1,2	23,7±1,8	93,1±3,7	49,7±4,1

Відхилення ентальпії та ентропії змішування від закону Рауля пояснюється зміною типів міжмолекулярних, зокрема водневих, зв'язків, які існують між молекулами індивідуальних речовин та компонентами розчину. Молекула 2 фурил-2-ціано-2-пропенаміду містить як електронно-донорні (карбонільна, нітрильна), так і електронно-акцепторну (аміно) групи, які здатні утворювати сильні внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки. Найбільш ендотермічне розчинення 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда пояснюється тим, що енергія розриву міцних водневих зв'язків як в спирті, так і у димері (який може утворювати досліджувана речовини) не компенсується енергією утворення нових зв'язків між гідроксильними групами спирту та функціональними групами досліджуваної речовини.

Ентальпії та ентропії розчинення, змішування та плавлення 2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил-2-пропенаміду (I), 2-ціано-3-[5-(4метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду (II), 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід (III), 2-ціано-3-[5-(2-нітро-4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду (IV) у ізопропанолі описано в [71], та відображено у табл. 1.13.

Таблиця 1.13

Термодинамічні параметри плавлення та розчинності 2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенаміда та його похідних в пропан-2-олі за 298,15 К

Розчинник	$\Delta_{fus}H^0$	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{fus}S^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$
	кДж/моль			Дж/моль·К		
I	27,3±1,5	44,0±1,1	16,7±1,9	51,1±2,1	75,8±3,6	24,7±4,2
II	29,6±1,1	37,16±0,76	7,6±1,5	43,4±1,5	66,0±2,3	22,6±2,7
III	25,8±1,3	74,4±1,7	48,6±2,1	43,4±1,7	157,8±5,2	114,4±5,5
IV	32,5±1,5	51,2±1,1	18,7±1,9	60,6±2,1	94,0±3,3	33,4±3,9

Ентальпія та ентропія розчинення характеризують не тільки процес утворення розчину, а і фазовий перехід кристалічних речовин в рідку фазу розчину. Тому для визначення зміни $\Delta_{mix}H$ і ентропії $\Delta_{mix}S$, які характеризують взаємодію компонентів в розчині, необхідні величини ентальпії $\Delta_{fus}H_{298}$ і ентропії $\Delta_{fus}S_{298}$ плавлення речовини, визначені у цій роботі методом ДТА.

Отримані додатні величини $\Delta_{mix}H$ пояснюються наявністю міжмолекулярних водневих зв'язків, на руйнування яких витрачається більше енергії, ніж виділяється в результаті утворення нових зв'язків між молекулами розчинника та розчиненої речовини.

Розчинність оксиму 5-(2-нітрофеніл)-2-фурфурола(I) і β -[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-акрилової кислоти (II) досліджено у роботі Маршалека А [67]. У даній роботі визначено ентальпію та ентропію розчинення в ацетонітрилі, пропан-2-олі й

етилацетаті (табл. 1.14). Ентальпію, ентропію та енергію Гіббса процесу змішування при 298,15 К розраховували з урахуванням теплоти плавлення, яку визначали за даними диференційно-термічного аналізу.

Таблиця 1.14

Розчинність та термодинамічні параметри розчинності досліджуваних речовин за 298,15 К в органічних розчинниках

Речовина	$x_2 \cdot 10^3$	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$	$\Delta_{mix}G^0$
		кДж/моль		Дж/моль·К		кДж/моль·К
Ацетонітрил						
I	23,7±1,0	23,16±0,42	7,1±1,7	46,6±1,3	9,2±2,4	4,3±2,9
II	2,93±0,15	25,06±0,37	9,6±1,1	35,6±1,2	-3,4±2,8	10,6±3,0
Пропан-2-ол						
I	10,2±1,0	30,79±0,71	14,7±2,2	65,2±2,2	27,8±3,0	6,4±3,7
II	2,16±0,12	40,38±0,84	24,9±1,6	84,5±2,7	45,5±4,3	11,3±4,6
Етилацетат						
I	57,8±1,0	17,6±1,0	1,5±1,6	35,4±3,5	-2,0±4,0	2,1±4,6
II	8,71±0,70	18,74±0,44	3,2±1,2	23,4±1,4	-15,6±3,0	7,8±3,2

У табл. 1.14 наведено термодинамічні параметри розчинності досліджуваних речовин в органічних розчинниках за температури 298 К; де x_2 – мольна частка розчиненої речовини при 298 К; значення ентальпії $\Delta_{sol}H^0$ та ентропії $\Delta_{sol}S^0$ розчинності, які об'єднують ентальпії $\Delta_{mix}H^0$ і ентропії $\Delta_{mix}S^0$ змішування компонентів (процес утворення розчину), а також ентальпії та ентропії фазового переходу кристалічної речовини в рідку фазу розчину:

$$\Delta_{sol}H^0 = \Delta_{mix}H^0 + \Delta_{fus}H^0 \quad (1.1)$$

та

$$\Delta_{sol}S^0 = \Delta_{mix}S^0 + \Delta_{fus}S^0 \quad (1.2)$$

Зміну енергії Гіббса під час змішування компонентів $\Delta_{mix}G^0$ за 298,15 К розраховували за рівнянням (1.3):

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H^0 - T \cdot \Delta_{mix}S^0 \quad (1.3)$$

Автор також звертає увагу на існування компенсаційного ефекту (прямолінійна залежність між значеннями $\Delta_{mix}H^0$ та $\Delta_{mix}S^0$ при 298 К) для досліджених сполук у розчинниках, які суттєво відрізняються фізичними властивостями.

В роботі [68] експериментально одержані температурні залежності розчинності 5-нітрофенілфурфуролів в етилацетаті, за якими розраховані ентальпії і ентропії їх розчинності. За допомогою термогравіметричного аналізу визначені величини ентальпій та ентропій плавлення з подальшим перерахунком на середню температуру інтервалу досліджень розчинності.

Розчинення речовини проводили в тригорлій колбі, оснащій термометром і мішалкою. Перед початком досліджень речовину витримували в розчиннику при кімнатній температурі дві доби після чого вмикали перемішування. Час перемішування становив 45 хвилин при температурі досліду, постійність якої ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) досягали за допомогою водяного термостата. Швидкість перемішування (50 об/хв) підбирали так, щоб вся тверда фаза перебувала в завислому стані. Відбір проб здійснювали після повного осадження твердих частинок. Масу насичених розчинів визначали за різницею мас бюксів до і після відбору проб на вагах ВЛР-200 з точністю 0,00005 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.

У таблиці 1.15 наведені термодинамічні параметри розчинності досліджених сполук в етилацетаті при середній температурі досліджень розчинності $T_{сер}$. Величини ентальпії $\Delta_{sol}H$ та ентропії $\Delta_{sol}S$ розчинності включають відповідні

параметри плавлення та змішування згідно наступних рівнянь: $\Delta_{sol}H = \Delta_{mix}H + \Delta_{fus}H$ та $\Delta_{sol}S = \Delta_{mix}S + \Delta_{fus}S$.

Таблиця 1.15

Термодинамічні параметри плавлення та розчинності досліджуваних речовин в органічних розчинниках

$\Delta_{sol}H$	$\Delta_{sol}S$	T_{cep}	$\Delta_{fus}H_{Tcep}$	$\Delta_{fus}S_{Tcep}$	$\Delta_{mix}H_{Tcep}$	$\Delta_{mix}S_{Tcep}$
кДж/моль	Дж/моль·К	К	кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль	Дж/моль·К
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим						
17,61±0,53	35,42±1,75	302,5	16,17±1,12	37,78±2,64	1,44±1,24	-2,36±3,17
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим						
23,22±0,43	36,66±1,41	312,8	20,87±1,41	44,44±3,11	2,35±1,47	-7,78±3,41
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим						
17,21±0,58	18,96±1,91	303,5	16,90±1,17	34,92±2,44	0,31±1,31	-15,96±3,1

Наближеність значень величин $\Delta_{mix}H^0$ (таблиця 1.15) до нуля пояснюється приблизною рівністю енергії руйнування сольватних іонів в розчинниках і енергії утворення нових міжмолекулярних взаємодій. Від'ємні значення ентropії змішування (таблиця 1.15) можуть свідчити про більшу впорядкованість молекул розчину порівняно з чистою речовиною.

1.4 Висновок з літературного огляду

На основі аналізу приведених в літературному огляді даних можна зробити висновок, що досліджені сполуки є перспективною сировиною у хімічній, медичній та фармацевтичній галузях. Разом з тим їх ентальпійні характеристики зовсім недосліджені. Значна кількість публікацій має переважно практичне спрямування для забезпечення існуючих потреб в хімічній технології і присвячені, в основному,

метиловим естерам акрилової та метакрилової кислот, або простим похідним фурану.

Ентальпійних характеристик, поданих у літературному огляді, недостатньо для забезпечення існуючих розрахункових схем для розрахунку ентальпій утворення, сублімації, випаровування та розчинення надійними величинами невідомих групових внесків. Застосування цих схем для розрахунку термодинамічних параметрів естерів ненасичених кислот, похідних фуранакрилової кислоти, вимагає додаткового експериментального дослідження речовин цього класу.

Тому метою нашої роботи є:

- прецизійне визначення ентальпій утворення, ентальпій випаровування і сублімації, а також ентальпій розчинення естерів ненасичених кислот фуранакрилового ряду, зокрема похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата
- на експериментальних термохімічних величин розрахувати величин невідомих групових внесків в ентальпійні характеристики сполук акрилового ряду, що дасть можливість використовувати існуючі адитивні схеми для обчислення ентальпій утворення сполук розглянутого ряду;
- визначення термодинамічних параметрів розчинення досліджених естерів у органічних розчинниках.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖЕНИХ РЕЧОВИН

Термодинамічні параметри речовин є необхідною інформацією для розрахунку процесів синтезу речовин та розділення їх сумішей. Достовірність визначених термодинамічних властивостей має вагомий вплив на точність розрахунків цих процесів. Точність визначених термодинамічних властивостей, як для індивідуальних речовин, так і для розчинів залежить від багатьох факторів, серед яких визначальне місце місце мають ступінь очистки вихідних речовин та відсутності випадкових і систематичних похибок при проведенні досліджень. Тому вирішальне значення при проведенні термодинамічних досліджень має надійність використаних експериментальних методів та чистота досліджених речовин.

2.1 Калориметричне визначення ентальпій згорання

Методи визначення теплових ефектів процесів поділяються на прямі та непрямі. Одним з найбільш широко застосованих прямих методів є калориметричний метод, який передбачає безпосереднє визначення теплового ефекту конкретного процесу, наприклад в калориметрії спалюванням визначають тепловий ефект процесу згорання речовини. До непрямих методів можна віднести такі методи, як визначення теплоти випаровування або сублімації за температурною залежністю тиску насиченої пари, теплот фазових переходів за даними термогравіметричного методу, диференційної теплоти розширення за температурною залежністю розчинності.

2.1.1 Опис калориметричної установки

Визначення ентальпій згорання проводили на серійному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою. Калориметрична система складається з калориметра та блоку реєстрації. Загальний вигляд калориметра зображений на рис. 2.1.

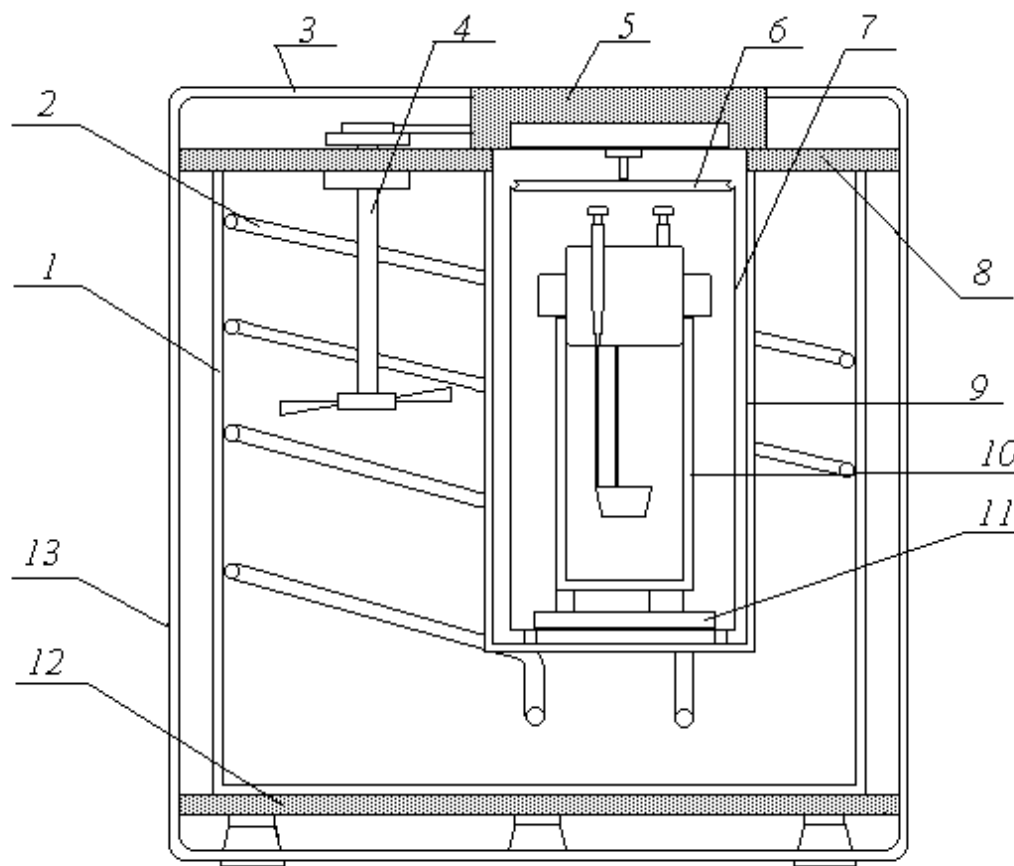


Рис. 2.1. Загальний вигляд калориметра спалювання В-08-МА

Оболонка 1 калориметра – тонкостінний циліндричний латунний бак, на внутрішній поверхні якого розміщений змійовик 2 для подачі води (за необхідності охолодження оболонки). Внутрішній об'єм оболонки обмежується гніздом 9 калориметричної ємності 7, яке виготовлене також із латуні. Перемішування води в оболонці здійснюється за допомогою мішалки 4. Термостатування оболонки відбувається за допомогою високочутливого контактного термометра, який разом із нагрівачем оболонки з'єднаний в єдину електричну схему з блоком управління калориметром. Оболонка калориметра термостатується автоматично з точністю $\pm 0,002$ К. Візуально контроль температури здійснюється за допомогою термометра Бекмана (точність $\pm 0,01$ К). Корпус оболонки, гніздо калориметричної ємності і

мішалка кріпляться на верхній текстолітовій плиті 8. Нижня частина оболонки калориметра спирається на несучу текстолітову плиту 12. Зовні оболонка калориметра закрита кожухом 13, зверху – металевою термоізолюючою кришкою 3. Кришка 5 закриває гніздо 9 калориметричної ємності 7. Калориметрична ємкість виготовлена із латуні товщиною 1 мм, зовнішня поверхня її полірована. В ємкість вмонтовані мішалка і електричний нагрівач, в ній на спеціальну металічну опору 11 встановлюється калориметрична бомба 10.

Первинними перетворювачами зміни температури є платинові термометри опору, що розташовані в калориметрі. Вони утворюють одне із плечей моста постійного струму вимірювального блоку. Решта плечей моста складаються із резисторів, які, для уникнення похибок при вимірюванні внаслідок зміни температури навколишнього середовища, знаходяться в капсулі, яка перебуває в термостатованій з високою точністю водяній оболонці калориметра. При зростанні температури опір датчиків змінюється. Сигнал розбалансу, який поступає на вимірювальний блок, посилюється і реєструється цифровим вольтметром з точністю $1 \cdot 10^{-4}$ В, що відповідає приблизно $1 \cdot 10^{-4}$ К.

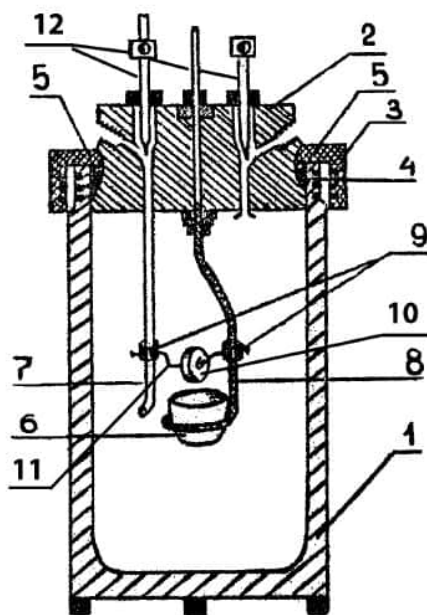


Рис. 2.2 Калориметрична бомба

Калориметрична бомба (рис. 2.2) з самоущільненням – центральний вузол калориметра. Тут протікає досліджувана реакція і виділяється вимірювана енергія. Бомба складається із корпусу 1, кришки 2, гайки накидної 3, гумової прокладки 4, яка служить для герметизації між корпусом і кришкою, металевого кільця 5, платинової чашки 6, трубки 7, стержня-електроду 8, ковзаючих втулок 9, що втримували ніхромову дротину 9, таблетованої досліджуваної речовини 10, бавовняної нитки для запалу 11, гвинтів для впуску/випуску кисню 12. Кінцеве ущільнення здійснюється за рахунок тиску кисню всередині бомби. Реєстраційний блок складається із вимірювального блоку, цифрового вольтметра та стабілізатора напруги.

2.1.2. Методика проведення калориметричного дослідження

До початку дослідження калориметр нагрівають до температури оболонки $\approx 299,55$ К. Дане значення температури в оболонці надалі підтримується автоматично.

Наважку порошкоподібної речовини (≈ 0.3 г) спресовують у таблетку в сталевому циліндрі за допомогою ручного пресу. Зважують 6-7 см бавовняної нитки, якою обв'язують таблетований зразок, зважують пустий платиновий тигель (в якому далі розташовують обв'язаний зразок). Зважений тигель із зразком вносять у калориметричну бомбу. Закріплюють на електродах ніхромову дротину, до якої прив'язують бавовняну нитку з досліджуваним зразком та платинову чашку. Бомбу закривають кришкою з'єднують з системою подачі кисню. Бомбу продувають впродовж 10 хв очищеним від парів води і діоксиду вуглецю киснем, а потім заповнюють ним бомбу до тиску $30,0 \times 10^5$ Па. Після перевірки бомби на герметичність під'єднують провідники для запалювання зразка і встановлюють її в калориметричну ємність з дистильованою водою. Завантажену ємність зважують з точністю $\pm 0,01$ г на вагах ЛВТ - 10. Загальну масу калориметричної ємності витримують постійною в кожному досліді, щоб забезпечити незмінне значення теплоємності калориметричної системи. Після зважування калориметричну ємність

встановлюють у гніздо. Калориметр щільно закривають кришкою і через отвори кришки в калориметричну ємність вставляють термометри опору.

Щоб уникнути конденсації водяних парів на внутрішній поверхні оболонки, температуру в ній на протязі всього досліді підтримують на 0,5–1,0 К вищою від температури калориметричної ємності.

За допомогою нагрівачів температуру калориметричної ємності збільшують до 298,15К. Після встановлення в калориметрі температурної рівноваги починають дослід.

Початковий період досліді містить 20 відліків температури через кожні 30с. Початком головного періоду (при умові стабільності температурного ходу в початковому періоді) вважається момент запалювання речовини. В головному періоді проводимо 40 відліків температури. Після повного розподілу тепла в калориметричній ємності, що відповідає встановленню постійного температурного ходу, починається кінцевий період досліді. Останній відлік температури головного періоду вважається першим кінцевого періоду. У кінцевому періоді проводимо 30 відліків температури.

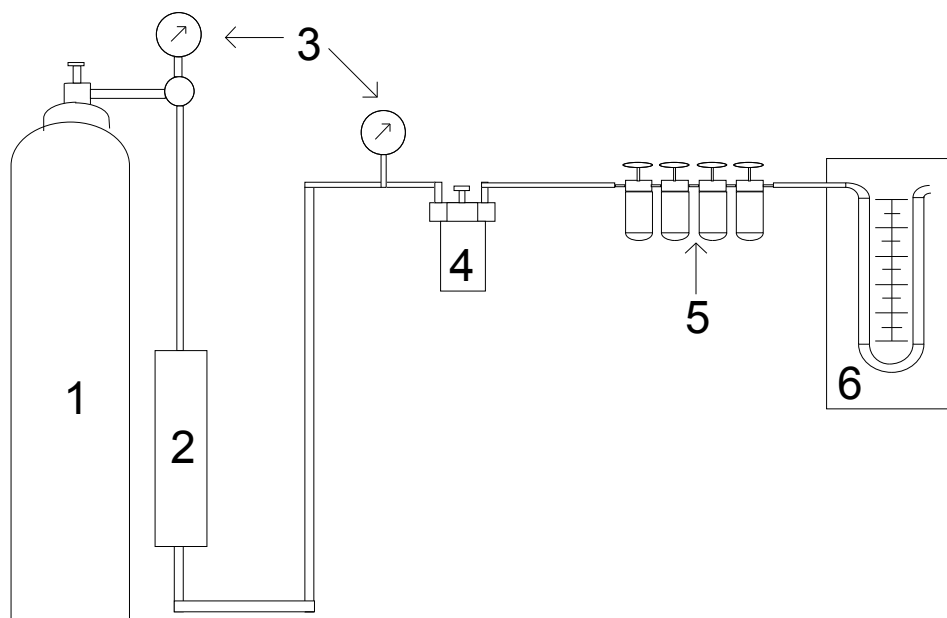


Рис. 2.3 Схема проведення газового аналізу продуктів горіння

По завершенні дослідів газоподібні продукти згорання видували з бомби і вловлювали системою поглинаючих трубок. Для максимального вловлювання продуктів згорання вміст бомби пропускали через сорбційні трубки, після чого додатково продували наступним чином (рис. 2.3): кисень з балону 1, попередньо пропускали через мідну трубу заповнену ангідроном 2, для осушування. Пізніше кисень під тиском потрапляв у калориметричну бомбу 4. Бомба продувалася киснем протягом 2-2.5 год, для забезпечення повного витіснення продуктів горіння. Далі суміш газів проходила через адсорбційні трубки 5, перша з яких вловлювала воду, необхідна для вилову води що не сконденсувалась, внаслідок реакції горіння. Друга трубка індикувала карбон діоксид, наступна трубка, контрольна – за нею ми перевіряли чи весь карбон діоксид поглинувся робочою трубкою. Остання четверта трубка, з'єднувалась з водним манометром 6 – забезпечувала герметичність системи індикаторних трубок від водяної пари з манометра та карбон діоксиду з повітря. Після проходження індикаторних трубок досліджувана суміш газів проходила через водний манометр 6, за яким виставляли розхід кисню при продувці.

Обов'язковою умовою відтворюваності результатів дослідів з визначення ентальпії згорання сполук є забезпечення однозначності початкового і кінцевого стану досліджуваних сполук. Визначеність початкового стану забезпечується аналізом ступеня їх індивідуальності та герметизацією речовин. Кінцевий стан характеризується повнотою згорання сполук в калориметричній бомбі. Глибшого згорання сполук можна досягти підібравши відповідну масу наважки, тиск кисню в бомбі та використовувати допоміжні матеріали.

Для досягнення повного рівномірного спалювання досліджуваних речовин та уникнення розпорошування по бомбі, зразки перед спалюванням таблетували. Така підготовка речовин до спалювання забезпечила повноту згорання 99,5-99,9 %.

Зразки підпалювали за допомогою електричного розряду, що розжарював ніхромову дротину, яка в свою чергу запалювала прив'язану до неї бавовняну нитку. Початковий тиск кисню в бомбі для всіх сполук становив 30×10^5 Па.

При застосуванні даної методики естери згорали лише з невеликими залишками сажі на платиновій чашці, що було враховано в ході визначення ентальпій згорання. Повнота згорання по вуглецю перевищувала 99%, а це цілком прийнятно для таких складних сполук як етилові естери арил-фуран-ціан-акрилової кислоти.

2.1.3 Розрахунок дійсного зростання температури у калориметричному досліді

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

Введемо позначення: τ_1' і τ_1'' – початкова і кінцева температури початкового періоду, τ_2' і τ_2'' – початкова і кінцева температури кінцевого періоду.

Зростання температури в досліді дорівнює:

$$\Delta\tau = \tau_2' - \tau_1'' \quad (2.1)$$

Поправку на теплообмін калориметричної системи з навколишнім середовищем можна розрахувати за формулою Реньо-Пфаундлера [69]

$$\varepsilon = K \left[\sum_{i=1}^{n=1} \tau_i + \frac{\tau_1'' + \tau_2'}{2} - n\Theta_1 \right] + n\gamma_1 \quad (2.2)$$

де $\sum \tau_i$ –сума значень температур (крім початкової і кінцевої) в головному періоді калориметричного досліді;

K – константа охолодження калориметра:

$$K = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\Theta_2 - \Theta_1} \quad (2.3)$$

де γ_1, γ_2 – середні величини температурного ходу за 30с у початковому та кінцевому періодах відповідно;

$$\gamma_1 = \frac{\tau_1'' - \tau_1'}{n_1} ; \quad \gamma_2 = \frac{\tau_2'' - \tau_2'}{n_2} \quad (2.4)$$

де n_1, n_2 – кількість відрахунків у початковому, головному і кінцевому періодах відповідно;

Θ_1 і Θ_2 – середні значення температури початкового і кінцевого періодів відповідно:

$$\Theta_1 = \frac{\tau_1' + \tau_1''}{2} \quad \Theta_2 = \frac{\tau_2' + \tau_2''}{2} \quad (2.5)$$

Дійсне зростання температури в досліді визначається за формулою:

$$\Delta T = \Delta \tau' + \delta \quad (2.6)$$

2.1.4 Визначення кількості речовини, що згоріла в досліді

Кількість речовини, що згоріла в досліді, визначали за кількістю діоксиду вуглецю в газоподібних продуктах згорання. Цей метод детально описаний Е.Россіні [70]. Система поглинальних трубок, заповнених за методикою [70], зображена на рис.2.4.

Масу карбон діоксиду визначали за зростанням маси адсорбційної трубки, зважування якої проводили на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю 2×10^{-4} г. Як протипагу застосовували аналогічну за формою і масою герметично закрити трубку, що дало змогу 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. Крім того, при поглинанні 1 г карбон діоксиду об’єм аскариту збільшується на $0,45 \text{ см}^3$ [71], що приводить до зменшення кількості кисню у вільному об’ємі контрольної трубки. Все це враховували при визначенні маси у вакуумі адсорбованого карбон діоксиду, яку розраховували за формулою:

$$m_{CO_2} = \Delta m(1 + 0,45d_{k2}) + (V_{p1}d_{нов1} - V_{p2}d_{нов2}) + (V_{вн1}d_{к1} - V_{вн2}d_{к2}) + (d_{нов2} - d_{нов1})(V_{прот} - V_{ногл}) \quad (2.7)$$

де Δm – різниця маси різноважок до і після поглинання CO_2 , г;

$d_{к1}, d_{к2}$ – густина кисню до і після аналізу, г/см³;

V_{p1}, V_{p2} – об'єм різноважок при зважуванні трубки до і після поглинання CO_2 , см³;

$V_{вн1}, V_{вн2}$ – вільний внутрішній об'єм трубки до і після поглинання CO_2 , см³;

$V_{прот}, V_{ногл}$ – зовнішній об'єм поглинальної трубки і трубки-проти-ваги, см³.

Враховуючи точність зважування поглинальної трубки, в рівнянні (2.7) були зроблені деякі спрощення. У різниці $(V_{вн1}d_{к1} - V_{вн2}d_{к2})$ можна знехтувати зміною об'єму кисню всередині трубки, тобто, прийняти, що $V_{вн1} = V_{вн2}$. Таке спрощення не може призвести до помилки більшої, ніж 9×10^{-5} г, навіть у випадку дуже сильної зміни зовнішніх умов ($\Delta P = 4 \times 10^3$ Па, $\Delta T = 5$ К). Крім того, оскільки різниця зовнішніх об'ємів поглинальної трубки і трубки-противаги складає лише 1–2 см³, а зміна густини повітря ніколи не перевищує 1×10^{-5} г/см³, то виразом $(d_{нов2} - d_{нов1})(V_{прот} - V_{ногл})$ в рівнянні також можна знехтувати. Підставивши в формулу (2.7) значення d_k і $d_{нов}$, розраховані за рівнянням стану ідеального газу:

$$d = \frac{MP}{RT} \quad (2.8)$$

і врахувавши густину матеріалів різноважок одержуємо:

$$m_{CO_2} = 1,00006\Delta m + 0,000052(m_{різн1}P_1/T_1 - m_{різн2}P_2/T_2) + 0,025666(P_1T_1 - P_2T_2) \quad (2.9)$$

Одночасно з проведенням газового аналізу на кількість карбон діоксиду, в продуктах згорання контролювали наявність карбон монооксиду, під'єднуючи до системи поглинальних трубок індикаторну. Чутливість методу – 1×10^{-6} г карбон монооксиду. Так як кількість утвореного після спалювання сполуки карбон монооксиду була меншою за 1×10^{-4} г (чутливість газового аналізу), то масу оксиду вуглецю в обчисленнях не враховували.

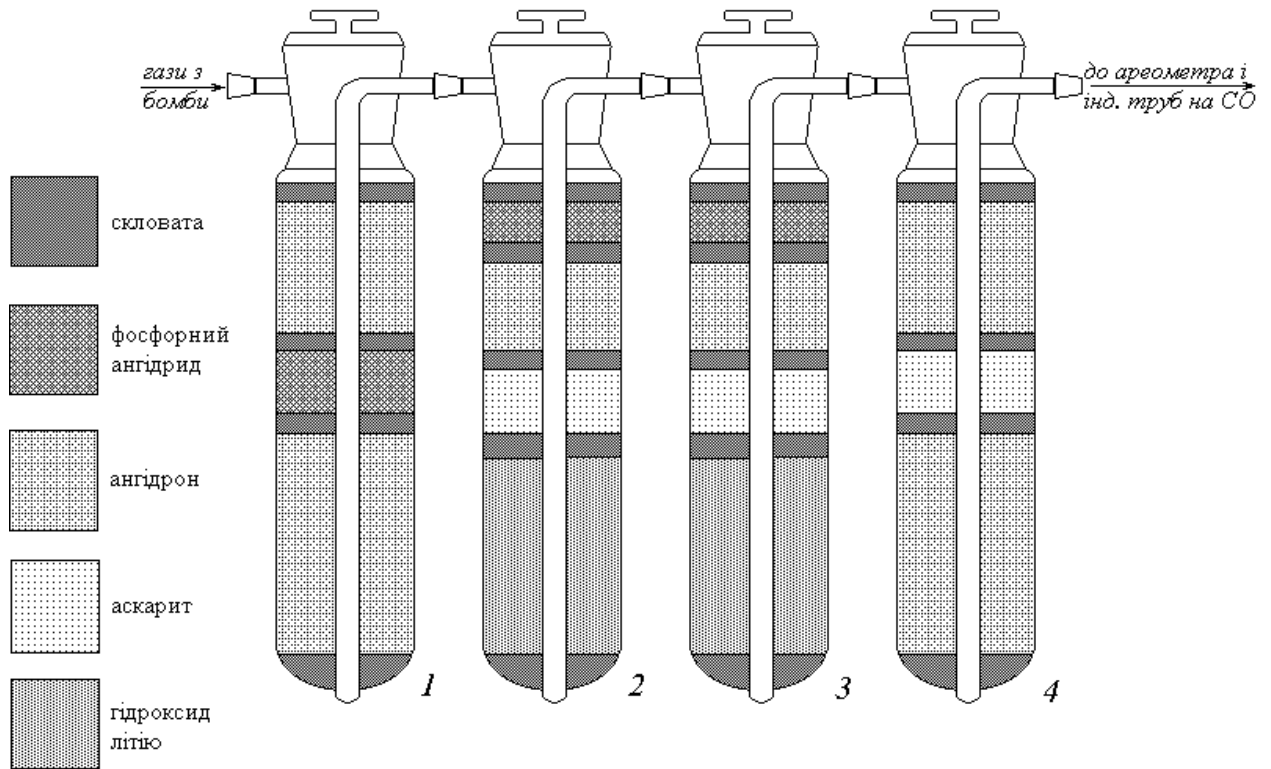


Рис. 2.4. Схема установки для проведення газового аналізу:

1– трубка для поглинання води; 2– поглинальна трубка на карбон діоксид;
3– контрольна трубка; 4– захисна трубка.

Масу карбон діоксиду (в вакуумі), утворену при згоранні речовини, розраховували за формулою:

$$m = m_{CO_2} - 1,6284m_n + 3,6600m_c \quad (2.10)$$

де m_n, m_c – маса (г) бавовняної нитки, і сажі відповідно;

1,6284; 3,66 – кількість CO_2 (г), утвореного при згоранні 1г нитки, і сажі відповідно.

Після видудання газоподібних продуктів згорання через систему адсорбційних трубок, для повного витіснення вуглекислого газу, бомбу продували киснем на

протязі двох годин. Така методика проведення газового аналізу дала можливість повністю уникнути втрат CO_2 (в межах чутливості методу).

Достовірність аналізу газоподібних продуктів згорання на вміст CO_2 підтверджена в серіях дослідів з спалювання бензойної кислоти (табл. Б.1). Маса CO_2 , визначена з точністю $\pm 0,02\%$, співпадала з величиною, розрахованою за стехіометричним рівнянням згорання бензойної кислоти.

2.1.5 Визначення енергетичного еквіваленту калориметричної системи

Енергетичний еквівалент калориметричної системи визначали спалюванням стандартного зразка бензойної кислоти [72]. Зразок виготовлений в ВНДІ метрології (м. Санкт-Петербург). Паспортні дані зразка: марка К-1, вміст основного компоненту $99,995 \pm 0,01\%$ мол.; енергія згорання в стандартизованих умовах $-26434,4 \pm 0,6$ Дж/г [73].

Бензойну кислоту таблетували в пресформі з нержавіючої сталі за допомогою ручного пресу. Для запалювання таблетки використовували бавовняну нитку, енергія згорання якої становила $16704,2$ Дж/г [74]. Бензойну кислоту спалювали в бомбі об'ємом $0,325 \text{ дм}^3$, заповненій киснем до тиску 30×10^5 Па. Маса брикетика бензойної кислоти становила приблизно $0,2$ г, маса внесеної в бомбу води – 1 г. Зразок підпалювали при температурі $298,15$ К. Вказані умови дещо відрізняються від стандартних, тому величину енергії згорання бензойної кислоти в наших умовах визначали множенням стандартної величини на фактор Джесупа f [69], який розраховували за формулою:

$$f = 1 + 10^{-6} [(P - 2,941955 \times 10^6) + 42(m_{\text{ок}}/V - 3) + 30(m_{\text{в}}/V - 3) - 45(T - 298,15)] \quad (2.11)$$

де P – початковий тиск кисню в бомбі, Па;

$m_{\text{ок}}$, $m_{\text{в}}$ – маса бензойної кислоти і води, яка введена в бомбу, г;

V – об'єм бомби, дм^3 ;

T – початкова температура в досліді, К.

Енергія згорання бензойної кислоти $\Delta U_{\text{бк}}$ в умовах проведення досліду виявилася рівною 26434,4 Дж/г. Кількість утвореної в досліді нітратної кислоти визначали титруванням розчину з бомби 0,1н розчином натрій гідроксиду. Енергія утворення водного розчину нітратної кислоти становила 59,0 кДж/моль [70]. Кількість сажі знаходили за різницею маси платинової чашки, в якій спалювали бензойну кислоту, до і після досліду; теплота, що виділяється при допалюванні сажі складає 32,8 кДж/г [69].

Після спалювання бензойної кислоти проводили кількісний аналіз газів з бомби на вміст карбон діоксиду та карбон монооксиду. Добра відтворюваність (в межах точності вимірів) розрахованої за стехіометричним рівнянням кількості монооксиду вуглецю і кількості діоксиду вуглецю, одержаної експериментально, свідчить про надійність системи газового аналізу. Кількість оксиду вуглецю в продуктах згорання була меншою за 1×10^{-6} г і не враховувалася при знаходженні енергетичного еквіваленту системи.

Енергетичний еквівалент калориметричної системи розраховували за формулою:

$$W = \frac{(-U_{\text{б.к.}}) \times m_{\text{б.к.}} + q_n + q_{\text{HNO}_3} - q_c}{\Delta \tau} \quad (2.12)$$

де $q_n, q_{\text{HNO}_3}, q_c$ - кількість енергії, яка виділяється при згоранні бавовняної нитки, утворенні розчину нітратної кислоти та догоранні утвореної сажі, Дж.;

$\Delta \tau$ - істинний підйом температури;

$m_{\text{б.к.}}$ - маса бензойної кислоти, яка згоріла в досліді;

$\Delta U_{\text{б.к.}}$ - зміна внутрішньої енергії при згоранні бензойної кислоти.

При розрахунку повної похибки одержаного значення W була врахована паспортна похибка ($\pm 0,002\%$) величини енергії згорання еталонної бензойної

кислоти марки К-1. Результати дослідів з визначення енергетичного еквіваленту калориметра наведені у додатку Б (табл. Б.1)

2.2 Визначення температурної залежності тиску насиченої пари ефузійним методом Кнудсена

Ефузійний метод Кнудсена є одним з найбільш широко застосовуваних непрямих методів вимірювання тиску насиченої пари кристалічних та рідких органічних сполук, тиск парів яких менший за 1 Па [75, 76, 77]

Цей метод застосовується для вимірювання тиску пари органічних сполук використовуючи ефузійний апарат, що дозволяє одночасну експлуатацію трьох ефузійних комірок. Таким чином, до кожної комірки можна підібрати мемрани як з різним, так і з однаковим діаметром отвору через який ефундує речовина, що оптимізує тривалість експерименту. Докладний опис конструкцій ефузійних установок наведено в роботах [78,79,80,81]

2.2.1 Конструктивні особливості ефузійної комірки

Рекомендації, які необхідні при виготовленні основних елементів ефузійних установок, описані у [82, 83].

Одним із основних елементів експериментальної установки є ефузійна комірka (рис. 2.5). Це ємність 1 з нержавіючої сталі 1X18H9T діаметром 10 мм і висотою 20 мм, з товщиною стінок – 1 мм. Матеріал, з якого виготовлена комірka характеризується достатньо високим коефіцієнтом теплопередачі, і не реагує з об'єктами дослідження ні в конденсованому, ні в газоподібному стані, та не каталізує розклад речовин за високих температур. Камеру герметизували за допомогою тефлонової прокладки 2, мембрани з нержавіючої сталі 3, шайби 4 та накидної гайки 5. Мідна шайба 4, верх якої має гіперболічну форму, забезпечує надійний тепловий контакт з гайкою 5 та мембраною 3. Це дозволяє уникнути переохолодження поверхні мембрани під час ефузії пари в вакуум. Даний спосіб

ущільнення не вимагає великих механічних зусиль, не деформує мембрану. Він досить простий та цілком надійний в робочому діапазоні температур.

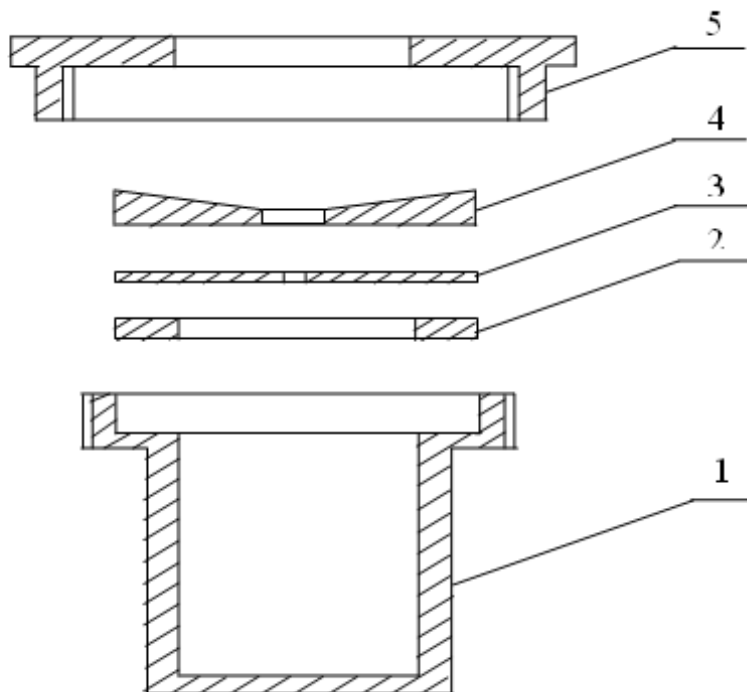


Рис. 2.5 Ефузійна камера

Для ефузійних досліджень використовувалися три мембрани з наступними характеристиками :

Мембрана №1: $d = 2,05$ мм; $l = 0,090$ мм; $K = 0,957944$;
 $KS = 3,16022 \times 10^{-6} \text{ м}^2$.

Мембрана №2: $d = 2,10$ мм; $l = 0,090$ мм; $K = 0,958904$;
 $KS = 3,31958 \times 10^{-6} \text{ м}^2$.

Мембрана №3: $d = 2,05$ мм; $l = 0,090$ мм; $K = 0,957944$;
 $KS = 3,16022 \times 10^{-6} \text{ м}^2$.

2.2.2 Методика проведення ефузійних досліджень

Досліджуваний зразок речовини масою 0,2–0,3г засипали в ефузійні камери та припресовували сталевим пуансоном для отримання максимального теплового контакту. Після герметизації комірку вставляли в мідний блок 1, що містить три

гнізда для комірок (рис.2.7; вид зверху рис. 2.6). Даний блок під'єднували до вакуумної системи. Повітря з системи відкачувалося системою насосів при відкриванні вентиля 2, після цього система заповнювалась з ємності 3 гелієм до тиску 101кПа і ізолювалась зажимом 8. Далі мідний блок занурювали у повітряний термостат з підйомним механізмом 4, температуру в якому регулювали за допомогою регулятора температури РТ-049-А 5 та вимірювали термоперетворювачами опору 6. Температура термостату підтримувалась з точністю $\pm 0,5\text{K}$.

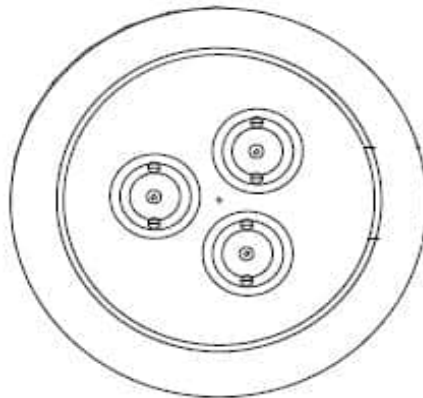


Рис. 2.6. Мідний блок з трьома комірками всередині
(вигляд зверху)

Після досягнення зразком температури термостату, в коло нагрівальної системи включали трансформатор напруги 7 і понижували вхідну напругу з 220 до 127 В, що дозволило зменшити 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 вимірювався манометричними лампами 11 і не перевищував 0,01 Па.

Спочатку проводили серію попередніх дослідів, мета яких полягала в ліквідації адсорбованої вологи та летких домішок і в формуванні “природної” шорсткості поверхні зразка. Наприкінці кожного досліду тривалістю 2–3 години, простір, в якому знаходилася ефузійна камера, ізолювали від вакуумної системи і заповнювали

інертним газом до тиску 101кПа. 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 за кімнатної температури і атмосферному тиску. Камеру зважували на аналітичних вагах ВЛР-200, похибка зважування не перевищувала $\pm 2 \times 10^{-4}$ г. На основі отриманих даних визначали кількість речовини, що ефундувала під час досліду.

Серія попередніх дослідів, які проводилися за однакової температури, закінчувалася, коли швидкість випаровування м/т ставала практично постійною і відтворювалася в межах 1%.

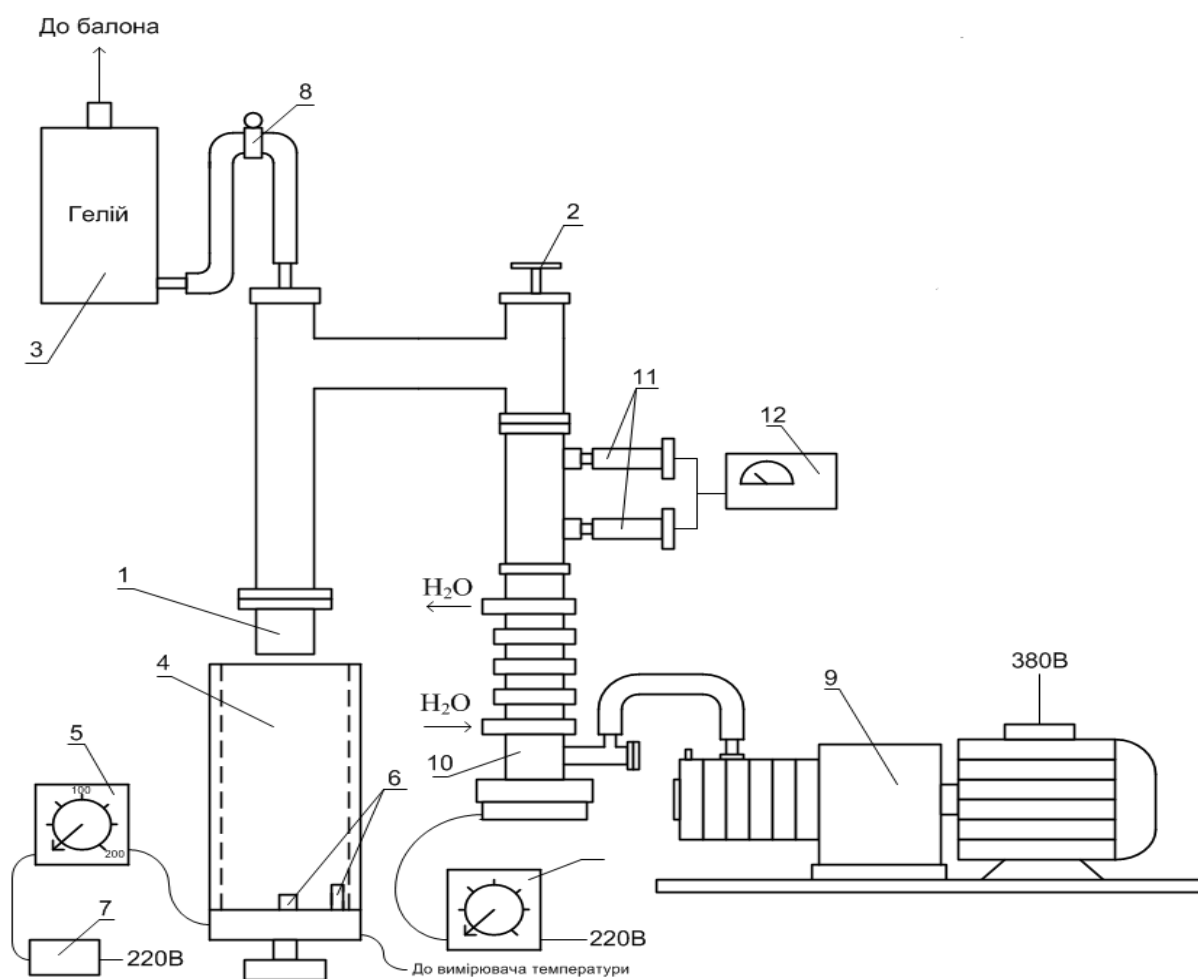


Рис. 2.7. Установа для вимірювання тиску насиченої пари ефузійним методом Кнудсена

Процедура виконання основних дослідів з вимірювання тиску насиченої пари була аналогічною, при цьому весь цикл вимірів проводився при одному завантаженні камери речовиною.

На результати вимірювання тиску суттєво впливає різниця температур камери, зразка та мембрани [84]. Дуже важлива методична робота з цього приводу виконана співробітниками термохімічної лабораторії Білоруського Державного університету Кабо і Козиро [85].

Проведені термометричні вимірювання стали підставою для вибору нами теплообмінного газу (гелій), тривалості термостатування зразка, а також підтвердили, що випаровування відбувається в ізотермічних умовах за температури близької до температури термостату.

Після термостатування ефузійної камери гелій з системи відкачувався і за початок досліді приймали момент, коли залишковий тиск у системі ставав рівним 0,1 Па. Ефузійний дослід закінчувався в момент запуску гелію в систему.

Вакуумна система забезпечувала досягнення розрідження 0,1 Па за 20 ± 15 с. Випаровування зразка в системі починалося від моменту відкриття крану і початку відкачування гелію з системи. Тому виникла необхідність введення поправки на зменшення маси Δm_1 у нестационарному режимі пароутворення:

$$\Delta m = \Delta m_1 + \Delta m_2 \quad (2.13)$$

де Δm_1 – втрата маси під час поступового відкачування гелію з системи;

Δm_2 – втрата маси після досягнення розрідження 0,1 Па.

Тривалість нестационарного періоду, за який втрачається маса Δm_1 , можна виразити через коефіцієнт ефективності нестационарного режиму K . Величину K визначали в досліді з бензойною кислотою. Значення K множили на час нестационарного періоду, що вимірювався секундоміром з похибкою, котра не перевищувала 0,5 с.

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

$$\begin{cases} \mathbf{V} \cdot (\mathbf{K} \cdot \tau_x + n_1 \tau_1) = \Delta m_1 \\ \mathbf{V} \cdot (\mathbf{K} \cdot \tau_x + n_2 \tau_2) = \Delta m_2 \end{cases} \quad (2.14)$$

де V – швидкість випаровування речовини;

n_1 і n_2 – кількість дослідів у першій та другій серіях, відповідно,

τ_1 і τ_2 – тривалість стаціонарного періоду в досліді,

τ_{x1} і τ_{x2} – сума тривалостей нестаціонарних періодів у серії дослідів.

2.2.3 Перевірка надійності роботи ефузійної установки. Калібрування мембран

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 $\Delta_{vap}H$ з тиском пари P і температурою T . У випадку однокомпонентної системи дане співвідношення має вигляд:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta V} \quad (2.15)$$

де ΔV – різниця молярних об'ємів пари і конденсованої фази.

Враховуючи коефіцієнти стиснення газу і конденсованої фази, різницю між якими позначемо ΔZ , рівняння можна звести до вигляду:

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{\Delta_{vap}H}{K\Delta Z} \quad (2.16)$$

Величина ΔZ враховує поправки на об'єм конденсованої фази і неідеальність парової фази.

Якщо припустити, що в певному інтервалі температур $\Delta_{\text{vap}}H$ не залежить від температури ($\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{\Delta Z} = \text{const}$), то інтегруванням рівняння Клапейрона-Клаузіса отримаємо рівняння:

$$\ln P = A + \frac{B}{T} \quad (2.17)$$

$$\text{де } A = \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}, \text{ а } B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R}$$

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

Так, як діапазон ефузійних вимірювань є досить вузьким (не більше 35К), а тиск насиченої пари бензойної кислоти та досліджуваних сполук на декілька порядків нижчий за атмосферний, то залежність $\ln P = f(1/T)$ можна вважати лінійною [86]. В монографії Суворова [86], 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 опрацьовували методом найменших квадратів та апроксимовані у вигляді рівняння $\ln P = A + \frac{B}{T}$, за яким розраховували ентальпію пароутворення у досліджуваному інтервалі температур (361–452 К).

Надійність роботи ефузійної установки перевіряли, досліджуючи тиск насиченої пари бензойної кислоти в інтервалі температур 332–350 К. Для вимірювань використовували еталонну бензойну кислоту марки К-1, чистотою 99,995%.

Результати експериментального визначення ентальпії сублімації бензойної кислоти з використанням трьох наборів мембран наведені в таблиці В.1 додатку В. Наявність отвору в ефузійній камері перешкоджає встановленню рівноваги між паром 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 [82] рекомендує вимірювати P_K , використовуючи мембрани з різними S , і отримані результати екстраполювати на “нульову” площу ефузійного отвору. Результати вимірювань представлені на рис. 2.8.

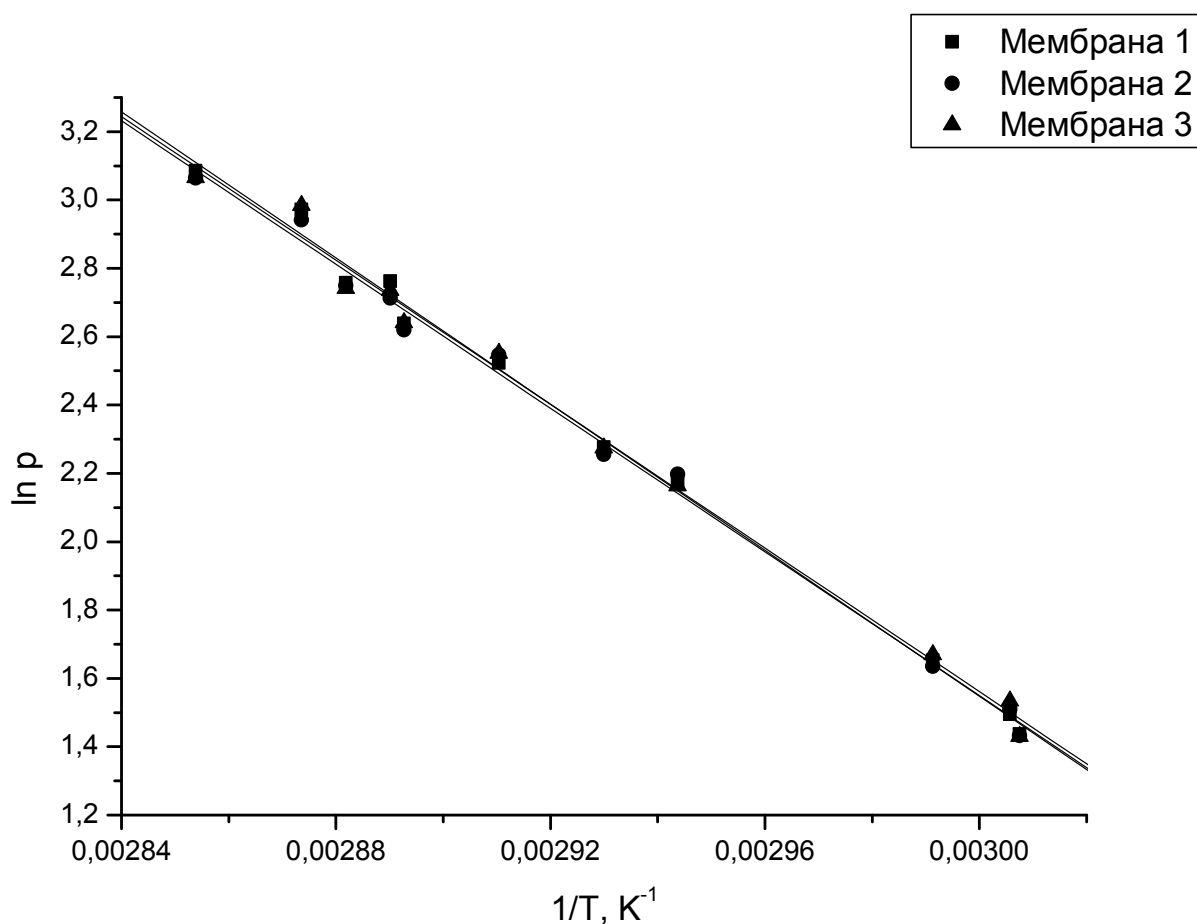


Рис. 2.8. Тиск насиченої пари від температури у логарифмічних координатах для еталонної бензойної кислоти

Отримана на основі трьох серій температурної залежності тиску насиченої пари бензойної кислоти представлена на рис. 2.8 і у вигляді рівнянь:

- мембрана № 1 ($R = 0,998$)

$$\ln P = (33,6 \pm 0,7) - (107,0 \pm 2,4) \times 10^2 T^{-1} \quad (2.18)$$

- мембрана № 2 ($R = 0,997$)

$$\ln P = (33,1 \pm 0,7) - (105,2 \pm 2,6) \times 10^2 T^{-1} \quad (2.19)$$

мембрана № 3 ($R = 0,997$)

$$\ln P = (33,1 \pm 0,9) - (105,2 \pm 2,9) \times 10^2 T^{-1} \quad (2.20)$$

Розраховане значення ентальпії сублімації бензойної кислоти становить $87,6 \pm 0,7$ кДж/моль за середньої температури $T_m = 338,4$ К. Це значення добре узгоджується з величиною, отриманою Торезом-Гомесом калориметричним методом за $T = 335,0$ К $\Delta_{sub}H = 87,5 \pm 0,3$ кДж/моль [87], і цілком узгоджується із рекомендованим значенням $90,1 \pm 0,6$ кДж/моль ($T_{сер} = 353$ К) роботи [88], та значенням $91,3 \pm 0,8$ кДж/моль ($T_{сер} = 343$ К), одержаним у термохімічній лабораторії Білоруського Держуніверситету [85]. Наші величини для тиску насиченої пари в межах похибки вимірювань також добре узгоджуються з результатами [85]. Таким чином, сконструйована нами експериментальна установка цілком придатна для визначення тиску насиченої пари та ентальпій пароутворення досліджуваних речовин інтегральним ефузійним методом Кнудсена.

2.3 Термогравіметричний метод аналізу

До найбільш поширених термічних методів аналізу належать термогравіметричний (ТГ) та диференційно-термічний методи (ДТ).

Термогравіметрія (ТГ) – це один з різновидів термічного аналізу, який базується на реєстрації зміни маси досліджуваного зразка залежно від температури. За цим методом оцінюють термічну стабільність речовини та можливий механізм її розкладу.

Одним з різновидів диференційно-термічного методу є диференційно-термічний аналіз (ДТА) – оснований на порівнянні термічних властивостей зразка досліджуваної речовини і термічно інертної речовини - еталону. Основним параметром, що реєструється, є різниця температур, яка вимірюється при нагріванні зразка з постійною швидкістю і яка може бути представлена у вигляді функції температури зразка, еталона чи нагрівача. Амплітуда відхилення від нульової лінії відображає різницю температур досліджуваного і еталонного зразків і є показником інтенсивності термічного процесу. Площа, обмежена диференційною термічною кривою і нульовою лінією, пропорційна величині теплового ефекту та обернено пропорційна значенню коефіцієнта теплопровідності зразка. Дериватографічний метод поєднує дериватографічний термічний аналіз (ДТА) та термогравіметричний (ТГ) аналіз, що уможливорює одночасне визначення термічної стабільності та теплових ефектів які відбуваються у сполучі.

2.3.1 Опис експериментальної установки

Дериватографічні дослідження естерів проводили на дериватографі “Q – 1500 D” системи Paulik- Paulik-Erday [89]. Принципова якого представлена на рис. 2.9.

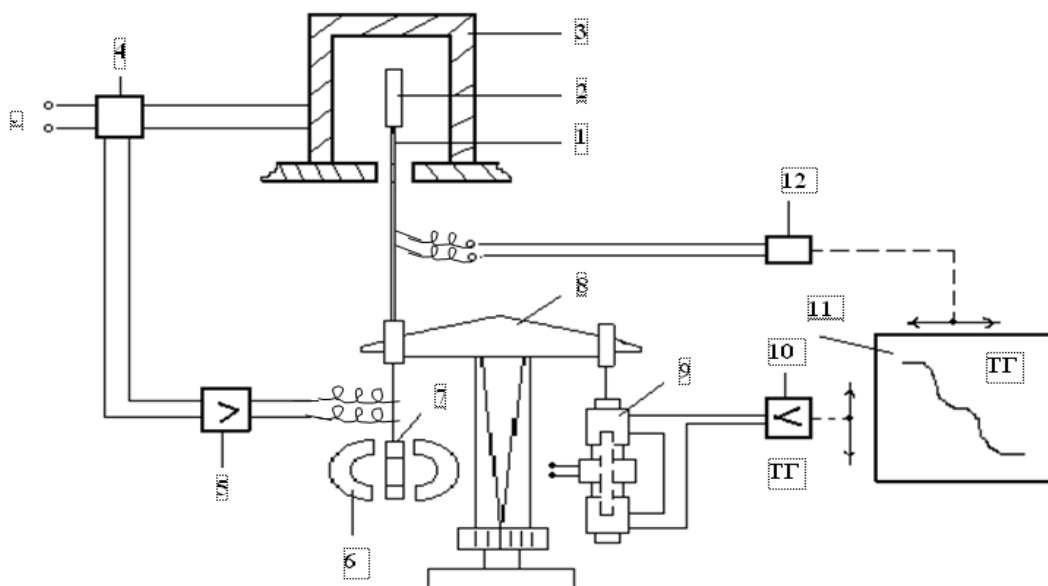


Рис. 2.9. Принципова схема дериватографа

Досліджувана речовина розташовується в кварцовому тиглі 2. Тигель 2 встановлений на одному з плечей керамічної трубки-тримача 1, всередині якої знаходяться кінці однієї з гілок комбінованої (диференційної) термопари. На іншому плечі керамічної трубки 1 розміщується кварцовий 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, відтворюваність і точність результатів експерименту. Фактори, які можуть впливати на характер кривої ТГ зразка можна розділити на дві основні групи [90].: 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.

Конструктивні особливості застосовуваної для досліджень дериватографічної установки Q-1500D системи Paulyic-Paulic-Erdeu викликають необхідність в проведенні попередніх калібрувальних роботах.

Однією з особливостей даної установки, є те що, 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 з відомими значеннями температури плавлення (T_{fus}). За результатами цих досліджень було отримане лінійне рівняння

$$T_{fus} \text{ (K)} = 1,063 \cdot T_{start\ fus} \text{ (}^{\circ}\text{C)} + 277,546 \quad (2.21)$$

де $T_{start\ fus}$ - температура початку плавлення.

Отримане рівняння 2.21 використовували для розрахунку (T_{fus} , К) досліджуваних речовин за результатами дериватографічних досліджень.

2.4. Гравіметричне визначення розчинності досліджуваних речовин

Розчинення речовини проводили в тригорлій колбі оснащій термометром і мішалкою. Сталість температури досліду досягали за допомогою водяного термостата ТБ – 110. Точність термостатування складала $\pm 0,3$ К. Конструкція термостата зображена на рис. 2.10.

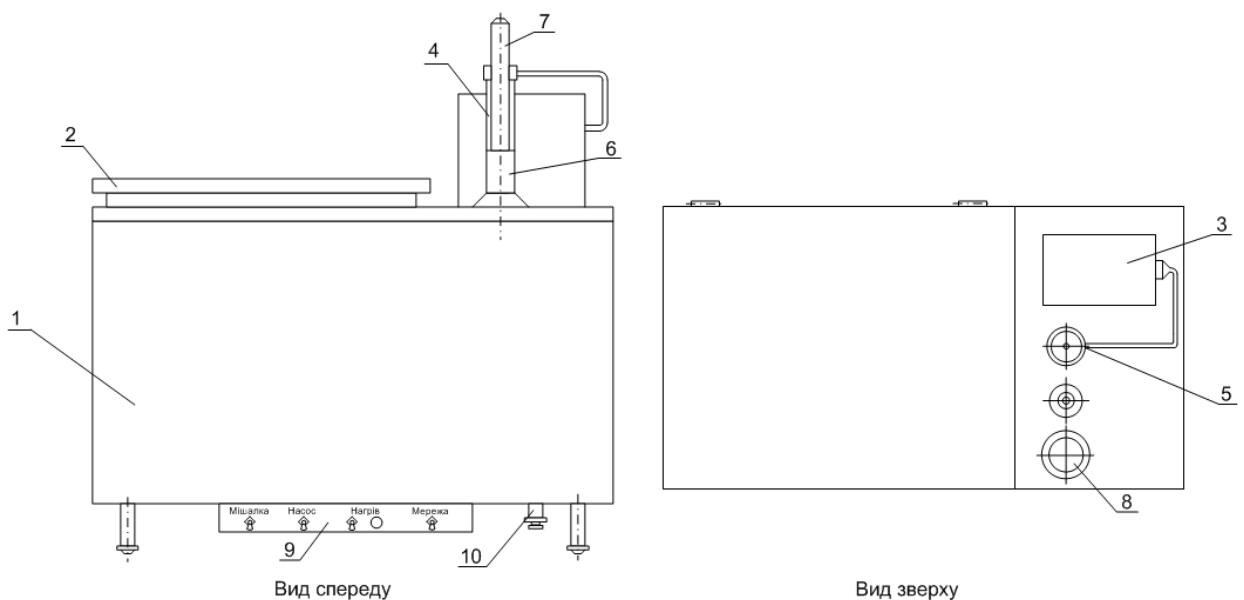


Рис. 2.10 Схема термостата ТБ-110

У корпусі 1 знаходиться бак, в якому встановлені два електронагрівники, закриті кришкою 2. Простір між баком і корпусом заповнений теплоізоляційним матеріалом. На верхній панелі термобані розташовані: насос 3 для перемішування термостатуючої рідини, кожух 4 для встановлення контактного термометра 5, втулка 6 для встановлення контрольного термометра 7, пробка 8, що закриває горловину заливу термостатуючою рідиною. На боковій стінці кожуха насоса знаходиться гніздо для підключення контактного термометра. У нижній частині корпуса розташовані: пульт управління 9, і кран зливу 10.

Швидкість перемішування (50 об/хв) підбирали так, щоб вся тверда фаза перебувала в завислому стані. Перед дослідженням розчинності, приготовлений розчини витримували протягом доби. Час розчинення становив 45 хвилин за постійного перемішування. У зв'язку з тим, що в процесі розчинення досліджених речовин утворювалася суспензія, відбір проб здійснювали після повного осадження розчиненої речовини. Відібрані проби розчинів вносили у герметичні бюкси. Масу насичених розчинів визначали за різницею мас бюксів до і після відбору проб на вагах ВЛР-200 з точністю 0,0002 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 його масою до відбору проби. Розчинність визначали за масою сухого залишку та масою насиченого розчину.

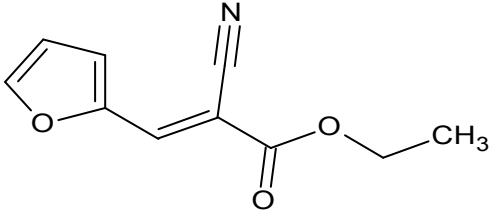
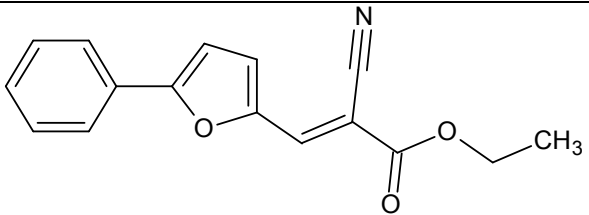
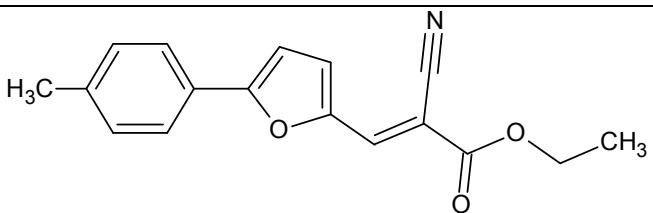
Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення, так і пониження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення стану, близького до рівноважного.

2.5. Характеристика досліджуваних речовин

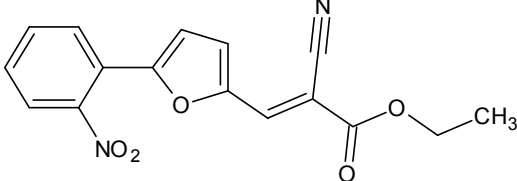
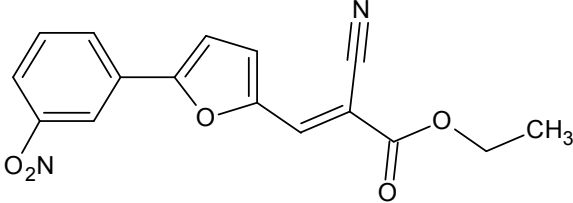
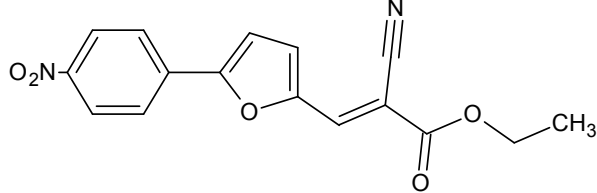
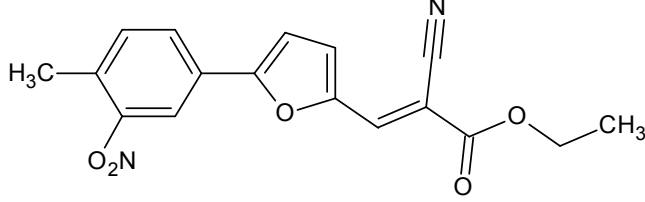
Для термохімічних досліджень обрано ряд похідних етилового естеру фуранакрилової кислоти. У таблиці 2.1 наведені їх структурні та молекулярні формули, назви та температура плавлення визначена метод ДТА.

Таблиця 2.1

Досліджувані речовини

Молекулярна формула	Молекулярна маса, г/моль	T _{fus} , К
1. Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата (I)		
		
C ₁₀ H ₉ NO ₃	191,186	364,7±0,5
2. Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти (II)		
		
C ₁₆ H ₁₃ NO ₃	267,284	391,5±1,0
3. Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (III)		
		
C ₁₇ H ₁₅ NO ₃	281,311	387,7±1,0

Продовження таблиці 2.2

Молекулярна формула	Молекулярна маса, г/моль	T _{fus} , К
4. Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (IV)		
		
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	437,0±1,0
5. Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (V)		
		
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	487,3±1,5
6. Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (VI)		
		
C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₅	312,277	523,8±1,5
7. Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (VII)		
		
C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₅	326,303	427,2±1,0

Синтез, очистка та визначення ступеня чистоти досліджуваних речовин були проведені у Львівському національному університеті ім. Івана Франка на кафедрі органічної хімії к.х.н., с.н.с. Гораком Ю.І.

Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат та його похідні отримували за реакцією схема, якої наведена на рис. 2.11.

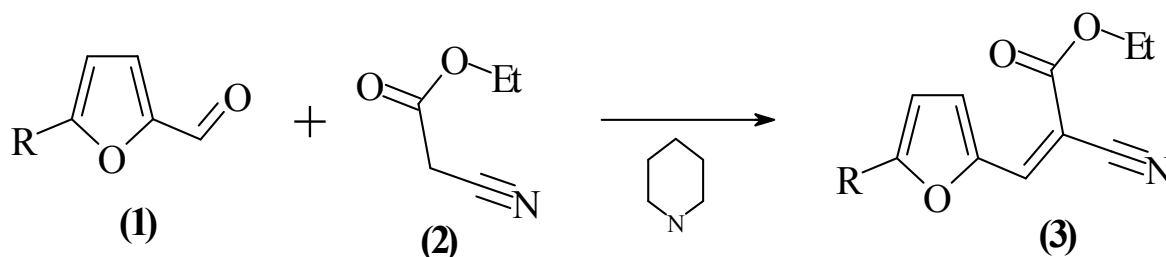


Рис. 2.11. Схема синтезу етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата та його похідних

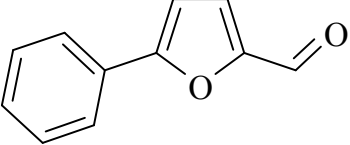
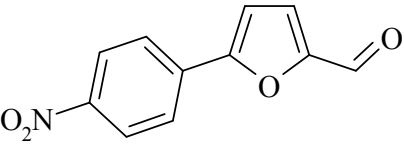
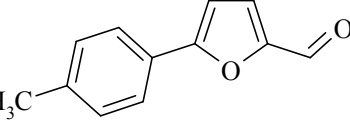
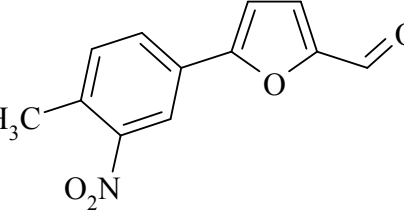
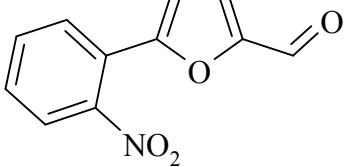
До еквімолярного розчину (0,1 моль) відповідного альдегіду (1) та ціаноцтового естеру (2) в 30 мл етанолу при кип'ятінні та перемішуванні додавали 2-3 краплі піперидину. Суміш нагрівали до моменту формування осаду. Після охолодження реакційної суміші осад відфільтровували, промивали етанолом та перекристалізували з суміші розчинників етанол-ДМФА. Вихід отриманих речовин зазначено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Виходи досліджуваних речовин та структурні формули альдегідів

№ реч	Структурна формула початкового альдегіду	Вихід, %	№ реч.	Структурна формула початкового альдегіду	Вихід, %
1		88	5		82

Продовження таблиці 2.2

№ реч	Структурна формула початкового альдегіду	Вихід, %	№ реч.	Структурна формула початкового альдегіду	Вихід, %
2		91	6		79
3		85	7		81
4		87			

Для термодинамічних досліджень використовували зразки речовин, одержані після 3-х та 4-х кратної перекристалізації.

Для дослідження розчинності органічних сполук було обрано ряд органічних розчинників, які відповідають наступним критеріям:

- розчинники повинні бути широко вживані та легко доступні;
- розчинники повинні бути прості в процесах очистки, ідентифікації та при зберіганні;
- розчинники повинні мати широкий діапазон фізико-хімічних характеристик.

Застосовувані у експериментальних дослідженнях розчинники перед використанням очищали: фракційною перегонкою – пропан-2-он, ацетонітрил, пропан-2-ол, етилацетат; перекристалізацією – бензен. Очищені розчинники ідентифікували за показником заломлення (n_D^{20}), температурою кипіння (T_{boil}).

Визначені нами фізико-хімічні характеристики обраних розчинників відрізняються від довідникових не більше ніж на похибку експерименту. Методом газорідинної хроматографії встановлено, що вміст основного компонента у досліджених розчинниках становить не менше 99,8% мас. Таким чином, можна стверджувати, що усі речовини які ми використовували у своїх дослідженнях, відповідають по ступеню індивідуальності вимогам до прецизійних термодинамічних вимірювань. У табл. 2.3 наведено фізико-хімічні параметри обраного ряду розчинників.

Таблиця 2.3

Фізико-хімічні властивості розчинників

Розчинники	M г/моль	$\epsilon^{[3]}$	$\mu, D^{[3]}$	n_D^{20}	R_m	T_{boil}, K
Пропан-2-он	58,079	21,4	2,80	1,3599	16,2007	56,5
Ацетонітрил	41,053	38,8	3,92	1,3442	11,0703	81,6
Бензен	78,110	2,3	0	1,5011	26,2743	80,1
Пропан-2-ол	60,096	19,9	1,66	1,3776	17,6107	82,4
Етилацетат	88,106	6,1	1,78	1,3723	22,3401	77,1
ТГФ	72,110	7,6	1,63	1,4050	19,8808	65,6

2.5.1 Ідентифікація досліджених речовин

Будову синтезованих сполук підтверджували даними ЯМР-спектроскопії: - 1H NMR (600 MHz, Acetone – d_6) та 1H NMR (600 MHz, DMSO – d_6). Спектри 1H NMR записували на спектрометрі Bruker Avance III (600,2 MHz). Як розчинник використовували - ДМСО- d_6 та пропан-2-он. Хімічні зміщення (δ , м.ч.) наведені відносно сигналу сигналу ДМСО та пропан-2-ону (2.50 м.ч.). Інтегральні інтенсивності були визначені за допомогою інтеграційного програмного забезпечення з точністю 1%. Під час вимірювань температура підтримувалася

постійною з точністю ± 0.2 К за допомогою спеціального температурного компенсатора BVT 3000.

Чистоту сполук визначали методом рідинної хроматографії високого тиску за допомогою системи, яка складалася з насосу, УФ- і рефрактометричного детекторів, колонки Separon SGX CN (довжина – 150мм, діаметр – 3,3мм, розмір частинок 7мкм). Елюент: суміш гептан – пропан-2-ол у співвідношенні 98:2 (об.ч.). Вміст основного компоненту складав не менше 99,2% мас. для всіх досліджених сполук. Природу домішок встановити не вдалося.

2.6 Висновок

Результати ідентифікації та визначення вмісту основного компоненту підтверджують придатність використаних зразків етилових естерів фуранакрилових кислот для проведення прецизійних термохімічних досліджень.

Високий ступінь згорання ($> 99,9\%$) та значення енергетичного еквіваленту калориметра ($15300,0 \pm 11$ Дж/К) свідчить про правильність вибору методики для калориметричних досліджень і підтверджує надійність та достовірність отриманих результатів.

За допомогою інтегрального ефузійного методу Кнудсена встановлено температурні залежності тиску насиченої пари еталонної бензойної кислоти. Розраховане значення ентальпії сублімації бензойної кислоти становить $87,6 \pm 0,7$ кДж/моль за середньої температури $T_m = 338,4$ К. Це значення добре узгоджується з літературними даними. Таким чином, експериментальна установка цілком придатна для визначення тиску насиченої пари та ентальпій пароутворення досліджуваних речовин інтегральним ефузійним методом Кнудсена.

Правильність роботи дерватографічної установки визначали досліджуючи температури плавлення чистих речовин (біфеніл, адипінова та бензойна кислоти) з відомими значеннями температури плавлення (T_{fus}). За результатами цих досліджень

було отримане лінійне рівняння яке використовувалось, визначення ентальпії плавлення досліджуваного взірця.

Для підтвердження встановлення рівноваги при визначенні розчинності досліди проводили як в режимі підвищення температури, так і її пониження. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення стану, близького до рівноважного.

3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНДИВІДУАЛЬНИХ РЕЧОВИН

3.1. Калориметричне визначення ентальпій згорання та утворення

Отримання надійних експериментальних величин стандартних ентальпій згорання і утворення гетероциклічних сполук є актуальним завданням термодинаміки. Експериментально визначені ентальпійні характеристики дозволять удосконалити існуючі розрахункові схеми, що дозволяють розраховувати ентальпійні характеристики експериментально недосліджених сполук. Калориметричним методом визначено теплоти згорання семи естерів фуранакрилових кислот.

Зміну внутрішньої енергії при згоранні досліджених сполук розраховували за формулою:

$$-\Delta_b U_{298} = \frac{W\Delta T - q_n - q_{HNO_3} - q_c}{m} \quad (3.1)$$

Позначення, прийняті в таблицях:

m – маса зразка;

ΔT – дійсне зростання температури в досліді;

q_n, q_{HNO_3}, q_c – кількість енергії, яка виділилася при згоранні, нитки, утворенні розчину нітратної кислоти та догоранні сажі, відповідно;

$-\Delta_b U_{298}$ – зміна внутрішньої енергії при згоранні речовини в умовах бомби при початковій температурі досліді;

$m_{екс}/m_{теор}$ – відношення кількості карбон діоксиду, визначеного газовим аналізом, до кількості карбон діоксиду, розрахованого за рівнянням реакції згорання речовини

У табл. Б.2 (додаток Б) наведені первинні дані, які є основою для розрахунку величин ентальпій згорання та утворення досліджених етилових естерів фуранакрилової кислоти. Дослідження проводили, використовуючи зразки речовин,

отримані після різної кратності перекристалізації з суміші розчинників етанол-диметилформамід, а саме, зразки № 1 і 2 відібрані після 3-х і 4-х кратної перекристалізації, відповідно [91].

3.1.1 Розрахунок стандартних ентальпій згорання і утворення досліджених сполук

Величина $-\Delta_b U_{298,15}$, одержана в результаті експерименту, відноситься до ізотермічної реакції згорання досліджуваних речовин в умовах бомби, відмінних від прийнятих у термодинаміці за стандартні. Для знаходження величини $\Delta_c U$ зміни внутрішньої енергії реакції згорання речовин у стандартних умовах, необхідно скористатись формулою :

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_b U_{298,15}^{cep} + \pi \quad (3.2)$$

де $-\Delta_b U_{298,15}^{cep}$ – середнє значення зміни внутрішньої енергії при згоранні сполук в умовах калориметричного досліджу, кДж/моль;

π – поправка Уошберна в кДж/моль, розрахована за рекомендаціями [92].

Стандартну ентальпію згорання естерів знаходили, враховуючи поправку на роботу розширення:

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT \quad (3.3)$$

де Δn – зміна кількості молів газоподібних сполук, розрахована за стехіометричним рівнянням реакції горіння досліджуваних естерів:



Стандартні ентальпії утворення похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату розраховували за відповідними рівняннями:

$$\Delta_f H^0 = a \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}, 298,15) + b/2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298,15) + d/2 \Delta_f H^0(\text{N}_2, \text{g}, 298,15) - \Delta_c H^0(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d, \text{cd}, 298,15) \quad (3.5)$$

використовуючи величини:

$$\Delta_f H^0(\text{CO}_2, 298,15; \text{g}) = -393,512 \pm 0,045 \text{ кДж/моль [93],}$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, 298,15; \text{l}) = -285,830 \pm 0,040 \text{ кДж/моль}$$

Розраховані таким чином величини стандартних ентальпій згорання і утворення похідних естерів фуранакрилових кислот у конденсованому стані [94,95], поправки Уошберна і поправки на роботу розширення наведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Стандартні ентальпії згорання та утворення, кДж/моль

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

Відносна похибка визначення стандартних енергій та ентальпій згорання етилових естерів фуранакрилової кислоти не перевищує 0,11% і є цілком прийнятною, зважаючи на складну будову вищезгаданих сполук. Високий ступінь згорання фуранакрилових естерів (> 99,0%) свідчить про правильність вибору методики для калориметричних досліджень і підтверджує надійність та достовірність отриманих результатів [96].

3.2 Визначення тиску насиченої пари

Величини тиску насиченої пари та ентальпії сублімації мають важливе практичне значення при розрахунках теплофізичних властивостей і параметрів процесів випаровування і сублімації. Остання 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 щільно пов'язані з іншими фізичними властивостями і застосовуються для розрахунку теплофізичних властивостей, віріальних коефіцієнтів, параметрів речовини в критичній точці і т.д.

В теоретичному відношенні ентальпія сублімації несе в собі також інформацію про енергію міжмолекулярної взаємодії.

Експериментальне визначення ентальпії сублімації досліджуваних сполук пов'язане із значними труднощами, зумовленими відносно високими молекулярними масами (більше 200 г/моль) і, як наслідок, дуже низькими тисками пари, а також відносно високими температурами плавлення (більше 364 К) цих сполук. Методи визначення ентальпій пароутворення детально описані в роботах Суворова [97], Лебедева [98], Несмеянова [99]. 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 вимірюванні температурної залежності тиску насиченої пари.

В нашій роботі для визначення ентальпій сублімації речовин був використаний ефузійний метод Кнудсена, для якого однією з умов отримання точних результатів є невеликі тиски пари досліджуваних речовин. Ентальпії сублімації в методі Кнудсена розраховуються за температурною залежністю тиску насиченої пари.

Метод Кнудсена базується на вимірюванні маси швидкості пару, з якою вона ефундує із камери через отвір у мембрані. Теоретичний аналіз ефузійного процесу в методі Кнудсена дає наступний вираз для тиску пари в камері P_K [102]:

$$P_k = \frac{m}{KS\tau\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3.6)$$

де m – маса речовини, що ефундувала з камери за час τ через отвір у мембрані, площа якого S ;

α – 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 сублімувалась, визначали за втратою маси вихідного зразка. Класична формула Кнудсена не враховує поправочного коефіцієнту K . Вона справедлива за умови відсутності зіткнень між молекулами пари в об'ємі ефузійної камери і в отворі мембрани, тобто, коли довжина вільного пробігу молекул хоча б на порядок більша за розміри самої камери. Але мембрана має кінцеві розміри, тому пара фактично ефундує через короткий циліндричний канал з довжиною l і радіусом r . Звідси впливає необхідність використання коефіцієнта Клаузінга, який враховує відбиття молекул назад у камеру з речовиною, тобто, опір отвору в мембрані молекулярного потоку пари.

Для обчислення K можна користуватися або таблицями Клаузінга, або емпіричними формулами Кеннарда [100]. Таким чином, для l/r від 0 до 1,5:

$$K = \frac{1}{1 + 0.5 \times l/r} \quad (3.7)$$

Ще одна величина у формулі (3.6), на яку слід звернути особливу увагу – це коефіцієнт конденсації α . В літературі вже давно дискутуються питання про

фізичний зміст α , методи його оцінки та вплив α на вимірюваний тиск пари [101,102,103]

В загальному, коефіцієнт конденсації α характеризує відхилення вимірної 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). α може змінюватися при випаровуванні з різних граней монокристалу; коефіцієнт конденсації необхідно враховувати, якщо випаровування супроводжується зміною геометрії і маси кристалів. Крім того, на величину α впливають коливання і невизначеність температури поверхні випаровування, присутність у паровій фазі залишкових газів, поверхнева дифузія.

На сьогоднішній день в літературі не описані прямі методи визначення α . Для оцінки коефіцієнта конденсації запропоновано ряд непрямих методів, але значення α , розраховані цими методами, сильно відрізняються. Тому, щоб вирішити питання про надійні методи оцінки α для рідких і кристалічних органічних сполук необхідні подальші дослідження і нагромадження експериментального матеріалу. З іншого боку, автори оглядових робіт [104,105] вважають, що α для 99% речовин приблизно рівний 1. Враховуючи все сказане вище, для подальших розрахунків P_K приймемо $\alpha=1$.

Вирізняють два варіанти ефузійного методу Кнудсена: диференціальний та інтегральний. У диференційному варіанті вимірюють швидкість випаровування речовини $\frac{dm}{dt}$ на базі неперервного зважування ефузійної камери. Для цього застосовують спеціальні мікроваги з чутливістю 1-5 мкг, які працюють у вакуумі [106, 107]. 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.

Диференціальний метод, з іншого боку, 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.

Інтегральний варіант методу Кнудсена не має таких недоліків, і тому саме його ми обрали для наших досліджень. Тут визначають втрату маси речовини в результаті випаровування m або кількість речовини, що сконденсувалася в пастці за час τ .

3.2.1 Експериментальні дані температурної залежності тиску насиченої пари

Тиск насиченої пари досліджуваних сполук визначали згідно з описаною вище методикою. Температурні залежності тиску насиченої пари похідних фуранакрилових кислот приведені на рис. 3.1-3.3.

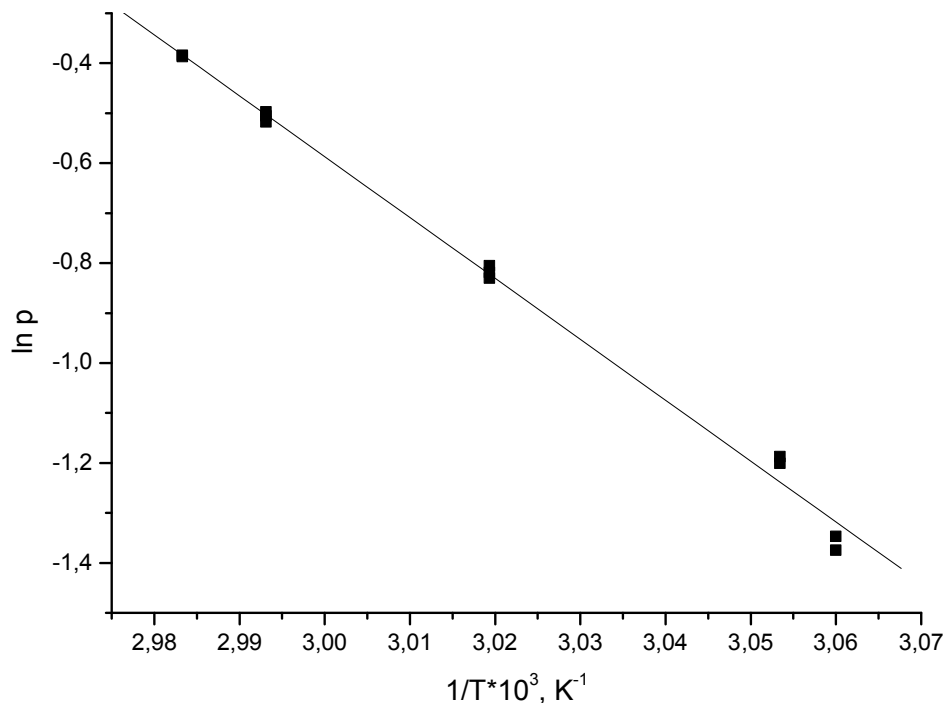


Рис. 3.1. Температурна залежність тиску насиченої пари речовини I.

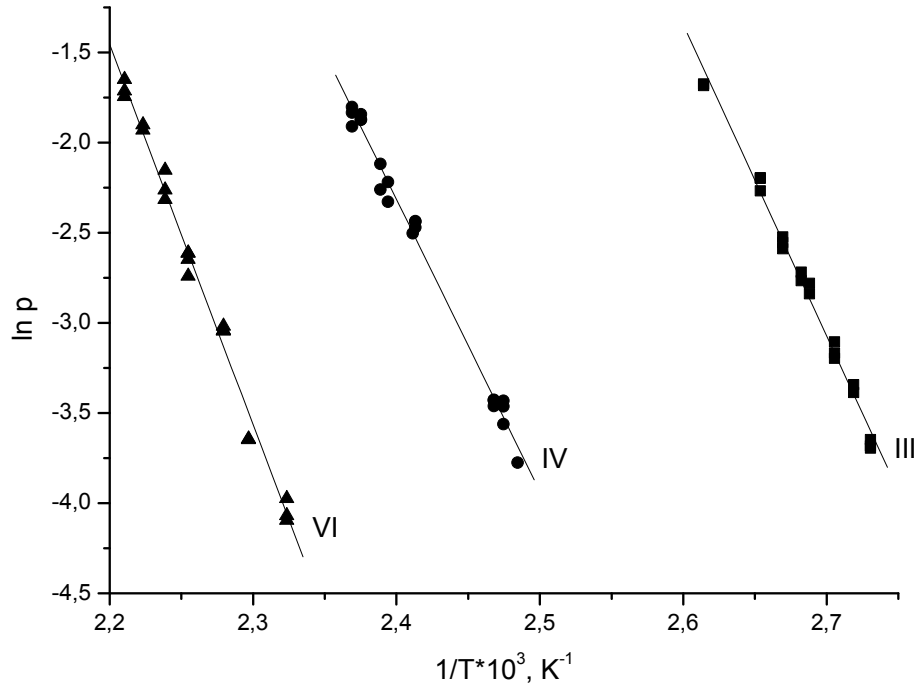


Рис. 3.2. Залежність тиску насиченої пари речовин II, III, VII від температури

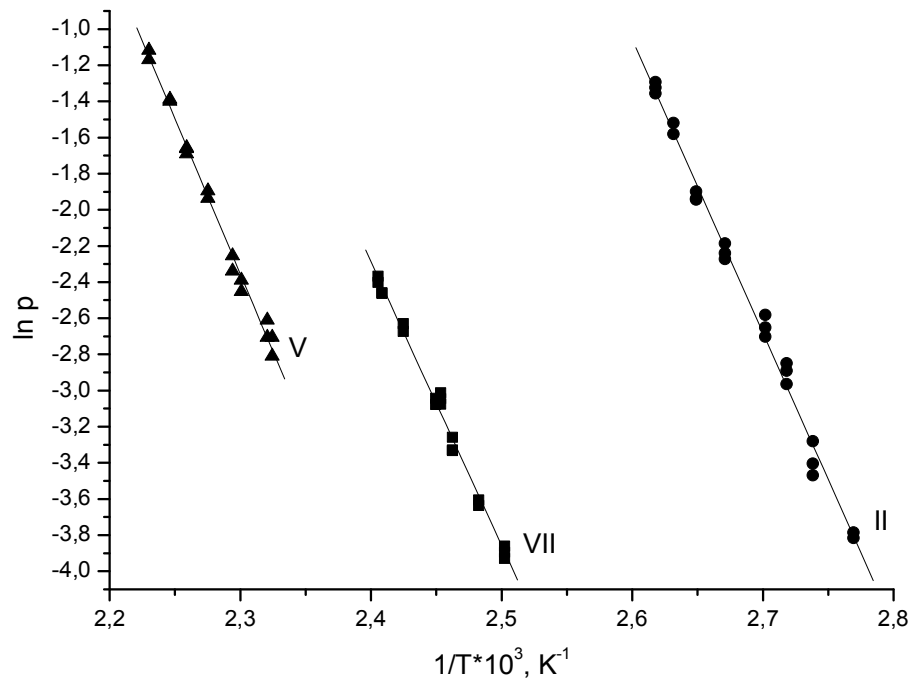


Рис. 3.3. Температурна залежність тиску насиченої пари речовин II, V, VII

Експериментальне визначення тиску пари для кожної сполуки проводили не менше семи разів. Залежно від леткості кожної сполуки, окремо підбирали розмір мембрани та інтервал температур дослідження. Результати дослідів з визначення тиску насиченої пари наведені у табл. В.2. (додатку В)

3.2.2 Розрахунок ентальпії сублімації

Експериментальні дані температурної залежності тиску насиченої пари для досліджуваних речовин апроксимували рівнянням 2.17 з використанням методу найменших квадратів. Коефіцієнти рівняння 2.17, температурний інтервал, в якому проводили ефузійні дослідження (T_1-T_2), коефіцієнт кореляції (ρ) та розраховані величини ентальпії ($\Delta_{sub}H$) та ентропії ($\Delta_{sub}S$) сублімації наведені у таблиці 3.2

Таблиця 3.2

Результати статистичного опрацювання температурних залежностей тиску насиченої пари та ентальпії пароутворення досліджених сполук

Сполука	T_1-T_2 , К	A	$B \cdot 10^{-2}$, К	ρ	$\Delta_{sub}H$	$\Delta_{sub}S$
					кДж/моль	Дж/моль·К
I	326,8-335,2	35,9±1,9	121,87±6,44	0,997	101,3±5,3	298,5±15,8
II	361.1-382,0	41,0±2,0	162,01±7,42	0,996	134,7±6,2	340,9±16,6
III	366,2-382,5	43,4±2,3	172,39±8,77	0,995	143,3±7,3	360,8±19,1
IV	402.5-422.1	36,5±1,8	162,07±7,35	0,995	139,3±6,1	303,5±15,0
V	430,2-448,2	37,1±1,9	171,68±8,55	0,996	142,7±7,1	308,4±15,8
VI	430,4-452,4	45,1±2,6	211,66±11,51	0,995	176,0±9,6	375,0±21,6
VII	399,6-415,7	35,4±2,0	156,98±8,00	0,996	130,5±6,6	294,3±16,6

За допомогою інтегрального методу Кнудсена встановлено температурні залежності тиску насиченої пари для семи естерів. На основі одержаних даних розраховані ентальпії та ентропії випаровування сполук для досліджених температурних інтервалів. Відносна похибка визначення $\Delta_{sub}H$ – не більше 5 %.

3.3 Диференційно-термічний аналіз

ДТА- метод аналізу, який дозволяє оцінити величини ентальпій фазових переходів індивідуальних сполук. Також за цим методом можна визначити і термічну стійкість сполук, яка є одним з вагомих чинників, що впливають на область їх практичного застосування.

Термічний аналіз базується на фіксації зміни теплового ефекту досліджуваної речовини під час поетапної зміни температури. Загалом термічний аналіз поділяють на кількісний та якісний. Кількісний термічний аналіз дає можливість визначати основні теплофізичні характеристики: ентропію, ентальпію, теплоємність і т.д. Якісний термічний аналіз в основному використовують, щоб зареєструвати теплові ефекти, які пов'язані з фазовими змінами в системі. Опіраючись на фазові зміни в системі будують діаграми плавлення, які дають можливість вивчати та правильно інтерпретувати фізико-хімічні зміни що відбуваються у системі.

3.3.1 Розрахунок величин ентальпій плавлення за даними методу дериватографічного аналізу

Визначення величини ентальпій плавлення за даними ДТА аналізу проводили за універсальним рівнянням Шпейля та Волда (3.8).

$$\Delta H = \frac{K \cdot S}{m} \quad (3.8)$$

де: ΔH – тепловий ефект (Дж/г);

K – коефіцієнт теплообміну (Дж/(К·С));

S – площа піку (К·С);

m – наважка речовини (г).

Коефіцієнт теплообміну визначають експериментально за певних умов, які постійні під час дериватографічних досліджень речовин. З цією метою використовують еталонні речовини для яких відомі параметри температури та ентальпії плавлення. Органічні речовини, які використовують при калібруванні дериватографа при температурі плавлення (T_{fus}) володіють істотним значенням тиску насиченої пари, тому виникає необхідність у врахуванні кількості речовини, яка під час процесу плавлення переходить у газову фазу. Тому рівняння для визначення ентальпії плавлення з урахуванням втрати маси зразка за рахунок пароутворення набуло вигляду [108]:

$$K \cdot S = q_{fus} + q_{vap} = m_o \cdot \Delta_{fus}H + \Delta m_{vap} \cdot \Delta_{vap}H \quad (3.9)$$

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; Δm_{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 теплообміну, який встановлює відповідність між тепловим ефектом процесу та відгуком у вигляді площі піку під кривою ДТА (Дж/К·с).

Термохімічне рівняння (3.9) використовували, для встановлення коефіцієнту теплопередачі дериватографічної комірки і для визначення ентальпії плавлення досліджуваного зразка.

Для визначення коефіцієнта теплообміну використовували дериватографічні дослідження в динамічному режимі за повітряної атмосфери, зі швидкістю нагріву $2,5 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ та чутливостями: за шкалою ТГ – 200мг; ТА до $500 \text{ }^\circ\text{C}$; ДТА – 250 мкВ. Для порівняння використовували порожній корундовий тигель з використанням еталонних речовини, 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 – AgNO_3 .

Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності описана поліномом другого ступеня наведена у рівнянні (3.10) [109]:

$$K \cdot 10^2 = 3,668 - 1,128 \cdot 10^{-2} T + 2,723 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (3.10)$$

3.3.2 Визначення ентальпії випаровування за даними

термогравіметричного аналізу

Величини ентальпій випаровування ($\Delta_{\text{vap}}H$) досліджуваних речовин визначали за температурною залежністю швидкості їх випаровування $V = \Delta m / \Delta \tau$ в обраному температурному інтервалі де досліджувані речовини перебували у рідкому агрегатному стані, але до початку процесів деструкції. Інтегральну криву втрати маси зразка диференціювали через кожні 30 с. Температурну залежність швидкості випаровування речовини аналізували у координатах Ареніуса $\ln V = A - B/T$, де $B = E_{\text{акт}}/R$ [110].

Беручи до уваги, що конденсація пари у присутності рідкої фази є майже безактиваційним процесом, то можна припустити рівність ентальпії активації даного процесу з ентальпією випаровування речовини. У такому випадку рівняння для розрахунку $\Delta_{\text{vap}}H$ набуде вигляду:

$$E_{\text{акт}} + RT_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{vap}} \quad (3.11)$$

3.3.3. Визначення коефіцієнта теплообміну

Термогравіметричні дослідження індивідуальних сполук проводили за тих самих умов що й калібрування дериватографічної установки.

У таблиці Г.1 додатку Г наведена сумарна втрата маси зразка у інтервалі $T_1 - T_2$ ($\Sigma \Delta m$); коефіцієнти рівняння Ареніуса A та B ; величини $\Delta_{\text{vap}}H$ естерів розраховані з використанням рівняння (3.8) у температурному інтервалі ($T_1 - T_2$), де речовина перебувала у твердому агрегатному стані до початку процесу деструкції.

Виходячи з отриманих даних ДТА аналізу (табл. Г.1) можна ствержувати, що під час процесу плавлення у більшості зразків досліджуваних сполук спостерігається втрата маси, тому розрахунок величин $\Delta_{\text{fus}}H$ здійснювали за термохімічним

рівнянням (2.23) в якому врахована поправка на втрату маси під час процесу плавлення.

Величини $\Delta_{vap}H$ які необхідно враховувати при визначенні ентальпій плавлення похідних фурану $\Delta_{fus}H$, визначали за методикою запропонованою у [95], згідно з якою, величину $\Delta_{vap}H$ розраховують за температурною залежністю швидкості випаровування ($V = \frac{\Delta m}{\Delta \tau}$ де Δm – втрата маси; τ – час), яку аналізували в координатах рівняння Ареніуса $\ln V = A - \frac{B}{T}$, де $B = \frac{E_{акт}}{R}$, де $E_{акт}$ – енергія активації конденсації пари. Оскільки конденсація пари у присутності рідкої фази це безактиваційний процес, можна вважати, що ентальпія активації даного процесу дорівнює ентальпії випаровування речовини, рівняння 3.12

$$E_{акт} + RT_m = \Delta_{vap}H \quad (3.12)$$

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

Для зручності обробки масиву експериментальних даних криву втрати маси зразка у температурному інтервалі в якому речовина перебуває у рідкому стані диференціювали через кожні 30сек.

Величини $\Delta_{fus}H$ речовин, які розраховували за рівнянням (2.23) та температура плавлення (T_{fus}) визначена за рівнянням 2.21 представлені у таблиці Г.2. (додаток Г). В цій же таблиці наведено і складові величини рівняння 2.23; величину (К) розраховували за рівнянням 2.24

Судячи з визначених величин табл. Г.2 значення $\Delta_{fus}H$ досліджуваних сполук змінюються від 18,7 до 77,4 кДж/моль. Величин ентропії плавлення при температурі плавлення сполук ($\Delta_{fus}S$) розраховували за відомим рівнянням $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H/T_{fus}$, У таблиці 3.3 наведені величини $\Delta_{fus}H$ та $\Delta_{fus}S$, визначені при T_{fus} , та $\Delta_{vap}H^0$ визначеного за середнього температурного інтервалу.

Таблиця 3.3

Термодинамічні параметри процесу плавлення та випаровування етилових естерів фуранакрилової кислоти

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

В роботі [111] було встановлено, що зміна (питомої) ентропії при температурі плавлення речовини $\Delta_{fus}S$ є відносно постійною величиною для індивідуального класу сполук. Так для сполук, які містять фурановий цикл така величина рівна $\Delta_{fus}S=0,576\pm0,040$ (Дж/г·К), для ароматичних вуглеводнів та їх похідних $\Delta_{fus}S=0,383\pm0,022$ (Дж/г·К). Розраховане середнє значення $\Delta_{fus}S$ для даного класу сполук можна використати для приблизного оцінювання величин $\Delta_{fus}H$ за запропонованою методикою, згідно з якою:

$$\Delta_{fus}S_{sub}=(0,361\pm0,014)\cdot M_{sub}; \Delta_{fus}H_{sub} = \Delta_{fus}S_{sub} / T_{fus(sub)} \quad (3.13)$$

де: M_{sub} , $T_{fus(sub)}$ — молекулярна маса та температура плавлення сполуки для якої проводиться розрахунок

Отже розраховані величини можна використовувати для приблизного оцінювання величин $\Delta_{fus}H$ гетероциклічних речовин які містять одночасно фуранове та арильне кільце з застосуванням вищезгаданої методики.

3.4. Перерахунок ентальпій фазових переходів

досліджуваних сполук на 298,15 К.

Величини ентальпій фазових переходів експериментально визначають за фіксованої температури, або у певному температурному інтервалі. Так розраховані у роботі за даними ефузійного методу та дериватографічних досліджень ентальпії сублімації та випаровування належать до різних температурних інтервалів, які обумовлені фізико-хімічними властивостями досліджуваних речовин. Величини ентальпій плавлення визначені за температури плавлення зразків, а ентальпій сублімації за температурного інтервалу досліджу. Тому з метою співставлення експериментально визначених величин постає необхідність у перерахунку цих значень до єдиної температури. Ми зробили перерахунок на температуру 298,15 К.

Для перерахунку ентальпій фазових переходів на іншу температуру використовують рівняння Кірхгофа:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298,15}^o + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT \quad (3.14)$$

Для використання наведеного рівняння необхідно знати зміну величини теплоємності. Значення зміни теплоємності визначають експериментально. У випадку, коли за допомогою експериментальних методів з різних причин дану величину визначити не вдається, використовують наближені методи розрахунків.

Найбільш поширеним методом, є метод Чікоса та Агрі [112]. У цьому методі перерахунок ентальпій фазових переходів здійснюють за модифікованими рівняннями Кірхгофа (3.12-3.14).

$$\Delta_{sub}H_{298} = \Delta_{sub}H_{T_m} + (0,75 + 0,15 \cdot C_{p(c)}) \cdot (T_m - 298) \quad (3.15)$$

$$\Delta_{vap}H_{298} = \Delta_{vap}H_{T_m} + (10,58 + 0,26 \cdot C_{p(l)}) \cdot (T_m - 298) \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{fus}H_{298} = \Delta_{fus}H_m(T_{fus}) + \{[(0,75 + 0,15 \cdot C_{(c)}) \cdot (T_m - 298)] - \\ - [(10,58 + 0,26 \cdot C_{p(l)}) \cdot (T_m - 298)]\} \end{aligned} \quad (3.17)$$

де: $C_{p(l)}$ і $C_{p(c)}$ – значення теплоємності речовин при 298К у рідкому та твердому агрегатному стані розраховане за адитивною схемою.

У таблиці 3.4 наведено внески груп, які притаманні досліджуванім похідним етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату для розрахунку теплоємності у твердому та рідкому агрегатному стані за методом Чікоса та Агрі.

Таблиця 3.4

Значення групових внесків для розрахунку $C_{p(c)}$ та $C_{p(l)}$

Група	$C_{p(l)}$, Дж/моль · К	$C_{p(c)}$, Дж/моль · К
-CH ₃	34,9	36,6
=C _a H-	21,8	17,5
=C _a R-	15,3	8,5
-O _c -	24,6	9,7
-CO ₂ R-	63,2	40,3
=CH—	27,8	21,4
=C—	21,7	6,9
—CN	47,7	42,3
—CO ₂ R	63,2	40,3
—CH ₂ —	31,9	26,9
—NO ₂	58,6	56,1

Інший метод перерахунку термодинамічних величин до стандартної температури був розроблений на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка». Проведено аналіз характеру зміни питомої теплоємності при агрегатних перетвореннях різноманітних класів органічних сполук (аліфатичні, аlicиклічні, ароматичні вуглеводні та їх заміщені – спирти, альдегіди, кетони, кислоти, галоген- та нітропохідні, всього близько 100 сполук з $T_{\text{fus}}=130-430$ К) [113, 114,115] з використанням літературних даних [112]

встановлено приблизну постійність питомих значень зміни теплоємностей в процесах сублімації та випаровування органічних речовин при 298,15 К, що дає можливість використовуючи рівняння (3.18-3.20) здійснювати перерахунок із середньої температури інтервалу в якому проводилися дослідження (T_m) на температуру 298,15 К.

$$\Delta_{vap} H_{298,15} = \Delta_{vap} H^{T_m} + (0,591 \pm 0,026) \cdot M \cdot (T_m - 298,15) \quad (3.18)$$

$$\Delta_{sub} H_{298,15} = \Delta_{sub} H^{T_m} + (0,259 \pm 0,041) \cdot M \cdot (T_m - 298,15) \quad (3.19)$$

$$\Delta_{fus} H_{298,15} = \Delta_{fus} H_{T_{fus}} \frac{0,35T_{fus} + 298,15}{1,35T_{fus}} \quad (3.20)$$

При визначенні ентальпії сублімації ми використовували середній температурний інтервал дослідів. Для визначення ентальпії випаровування, використовували температуру початку плавлення. Стандартні значення ентальпії утворення у газовому стані ($\Delta_f H_{298,15}$) розраховували двома різними методами з відомих значень ентальпії сублімації перерахованих до 298,15 К. Тому з метою співставлення експериментально визначених величин було зроблено їх перерахунок на температуру 298,15 К (табл.3.5) за двома різними методами. Методом розробленим на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка» (метод 1) та методом розробленим Чікосом та Агрі (метод 2).

Таблиця 3.5

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

Речовина	Метод	Метод ДТА			Кнудсен	$\Delta_f H_{298,15}$ (г)
		$\Delta_{fus} H_{298,15}$	$\Delta_{vap} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$	
I	1	16,8±1,6	85,3±1,9	102,1±2,5	102,9±5,5	230,0±8,5
	2	15,4±2,1	83,9±1,8	99,3±2,8	102,5±5,6	230,8±8,6
II	1	28,5±1,9	111,8±1,3	140,3±2,3	139,8±7,0	113,4±7,5
	2	27,4±2,3	106,9±1,5	134,3±2,7	138,4±7,1	114,8±7,6

Продовження таблиці 3.5

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

Проаналізувавши результати подані в таблиці 3.5 можна зробити висновки про рівноцінну можливість використання обох типів рівнянь з однаковою ефективністю.

3.5. Висновок з розділу

В результаті проведених досліджень було визначено ентальпійні характеристик похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата. Методом бомбової калориметрії визначено енергію згорання, за якою розраховані величини ентальпій згорання та утворення у твердому агрегатному стані. За температурною залежністю тиску насиченої пари визначеною ефузійним методом Кнудсена розраховані енталпія та ентропія сублімації досліджуваних сполук. Результати термогравіметричних досліджень дозволили оцінити ентальпію та ентропію плавлення. З метою співставлення величин ентальпії сублімації та плавлення, отриманих за різних температур, проведено їх перерахунок до однієї температури – 298,15 К.

4. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ РОЗЧИННОСТІ ДОСЛІДЖЕНИХ СПОЛУК В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

Розчинність твердих речовин в різних розчинниках є однією з фізико-хімічних властивостей, яка необхідна для вивчення рівноваги тверда речовина – рідина. З кожним роком вимоги до чистоти хімічних речовин зростають. Застосування хімічних речовин може бути обмежене через наявність домішок, що утворюються при їх синтезі. Тому після синтезу будь-якої хімічної речовини постає питання про її очистку.

Перекристалізація твердих речовин з розчинників є ефективним способом очищення досліджуваних сполук. Для отримання етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату та його похідних з високим ступенем чистоти необхідні знання про їх розчинність в різних органічних розчинниках за різних температур.

Зазвичай процеси синтезу етилових естерів кислот акрилового ряду відбуваються у середовищі розчинника. Відомо, що при розчиненні між компонентами відбуваються певні взаємодії, знання природи і енергії яких дозволить оптимізувати процеси синтезу, очистки та переробки речовин. З цієї причини, дослідження розчинності та термодинамічних параметрів, які супроводжують процес взаємодій розчинника з розчиненою речовиною є надзвичайно важливим завданням термохімічної термодинаміки.

4.1 Вибір органічних розчинників для дослідження розчинності

На даний час в органічній хімії використовується біля 300 розчинників. До сьогодні не створено єдиної універсальної системи класифікації розчинників. Існує декілька підходів для класифікації розчинників і всі вони відносні. З фізичних характеристик однією з найважливіших є діелектрична проникність. За величиною ϵ відрізняють розчинники з високою (>50), середньою (12-50) і низькою (<12) діелектричною проникністю. При збільшенні діелектричної проникності розчинник стає, як правило більш полярним. Характеристикою, що має пряме відношення до

полярності розчинника є дипольний момент μ , що є векторною сумою диполей зв'язків у молекулі. Теорія діелектричної проникності показує, що властивість ϵ пов'язана з дипольним моментом рідини μ і в загальному випадку спостерігається симбатність зміни цих величин. Такі фізичні константи, як температура кипіння і плавлення, визначають температурний режим процесу і легкість відділення розчинника від розчиненої речовини.

Також, за їх реакційною здатністю розчинники можна поділити на два класи: донорні (основні) і акцепторні (кислотні). Відносно такого поділу стає очевидно, що властивість молекули розчинника віддавати чи приймати від партнера електронну пару залежить, як від властивостей розчинника, так і розчиненої речовини. Спільною ознакою донорних розчинників є переважно сольватація катіонів частинок, що характеризуються дефіцитом електронів. Акцепторні розчинники переважно сольватують частинки з надлишком електронів (аніони). Кислотно-основні взаємодії розчинника з розчиненою речовиною найчастіше обмежуються утворенням гетеромолекулярного асоціата (сольвата). До групи донорних розчинників попадають N-основи (аміни, аміді), O-основи (прості та складні ефіри, спирти, альдегіди і кетони).

Вплив розчинника на протікання хімічного процесу визначається перш за все двома характеристиками: донорно-акцепторними властивостями та діелектричною проникністю. Підбір розчинника для конкретного процесу проводиться в першу чергу із врахуванням цих характеристик.

Правильний вибір розчинника – основна умова при проведенні перекристалізації. До розчинника висувають ряд вимог:

- значна різниця між розчинністю речовини у певному розчиннику за кімнатної температури та при нагріванні;

- розчинник повинен розчиняти при нагріванні лише речовину і не розчиняти домішки. Ефективність перекристалізації зростає при збільшенні різниці у розчинності речовини та домішок;
- розчинник повинен бути індиферентним як до речовини, так і до домішок;
- температура кипіння розчинника повинна бути нижчою за температуру плавлення речовини на 10 – 15 °С, інакше при охолодженні розчину речовина виділиться не у кристалічній формі, а у вигляді масла.

Для розчинення ми обрали ацетонітрил, бензен, та тетрагідрофуран, що містять нітрильну групу, ароматичне кільце, фурановий цикл відповідно, що присутні у досліджених сполуках; етилацетат, що належить до такого ж класу сполук, як і досліджувані. Пропан-2-он та пропан-2-ол обрали для визначення розчинності окрім циклічних сполук та естерів ще й у кетонах і спиртах.

4.2 Розчинність твердих речовин

Тверда речовина не може безмежно розчинятися у рідинах: по досягненні деякої концентрації, при певній температурі та тиску, тверда речовина перестає розчинятися. Встановлюється рівновага між розчином і твердою речовиною. Розчин, що знаходиться у рівновазі з твердою речовиною, називається насиченим розчином, а його концентрація – розчинністю твердої речовини.

Температурна залежність розчинності твердої речовини може бути описана рівнянням :

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,нас} = \frac{\bar{H}_2}{RT^2} \quad (4.1)$$

де x – розчинність твердої речовини;

\bar{H}_2 - теплота розчинення моля речовини у насиченому розчині

Розчинність твердої речовини у рідині можна представити як два послідовно протікаючі процеси: 1) перехід речовини, що розчиняється з твердої фази у фазу розчину і 2) змішування двох рідин:

$$H_2 = \bar{\Delta}H_{2,fus} + \Delta H_{mix} \quad (4.2)$$

Інтегруванням р-ня (4.1) можна одержати вираз температурної залежності розчинності твердої речовини:

$$\ln x = \frac{\bar{H}_2}{RT} + \frac{\bar{S}_2}{R} \quad (4.3)$$

Одержане рівняння є рівняння прямої лінії у координатах $\ln x = f\left(\frac{1}{T}\right)$:

$$\ln x = -\frac{A}{T} + B \quad (4.4)$$

де $A = \frac{\bar{H}_2}{R}$; $B = \frac{\bar{S}_2}{R}$

4.3 Експериментальне визначення розчинності

Температурну залежність розчинності визначали в інтервалі температур (263-343 К) за методикою описаною у п. 2.4

У таблиці Г.1 додатку Г наведені маса розчинника m_1 , маса розчиненої речовини m_2 та розчинність досліджуваних сполук в мольних частках (x_2), в пропан-2-оні, ацетонітрилі, бензені, етилацетаті та пропан-2-олі за температури Т

Одержані дані температурної залежності розчинності представлені на рисунках 4.1-4.8

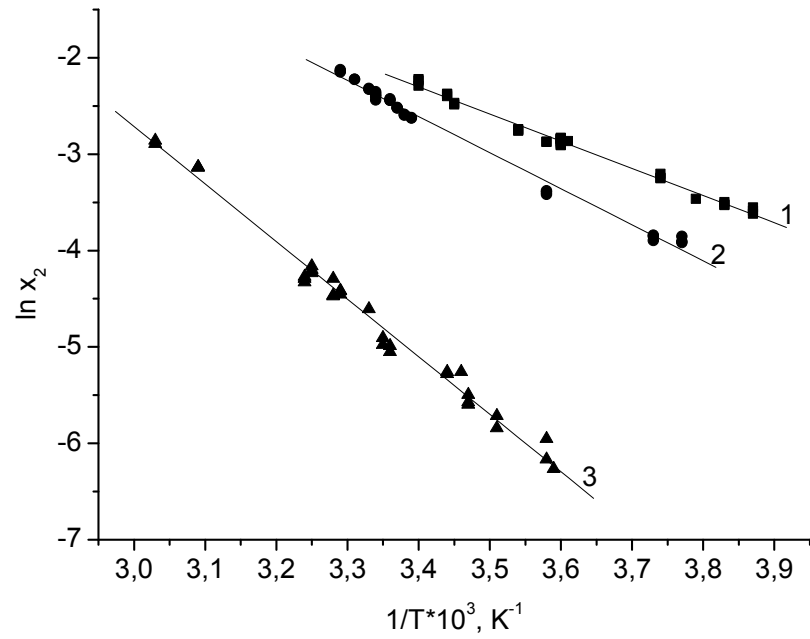


Рис. 4.1 Графік залежності логарифму мольної частки речовини I від оберненої температури у різних розчинниках: 1 – пропан-2-он, 2 – ацетонітрил, 3 – пропан-2-ол

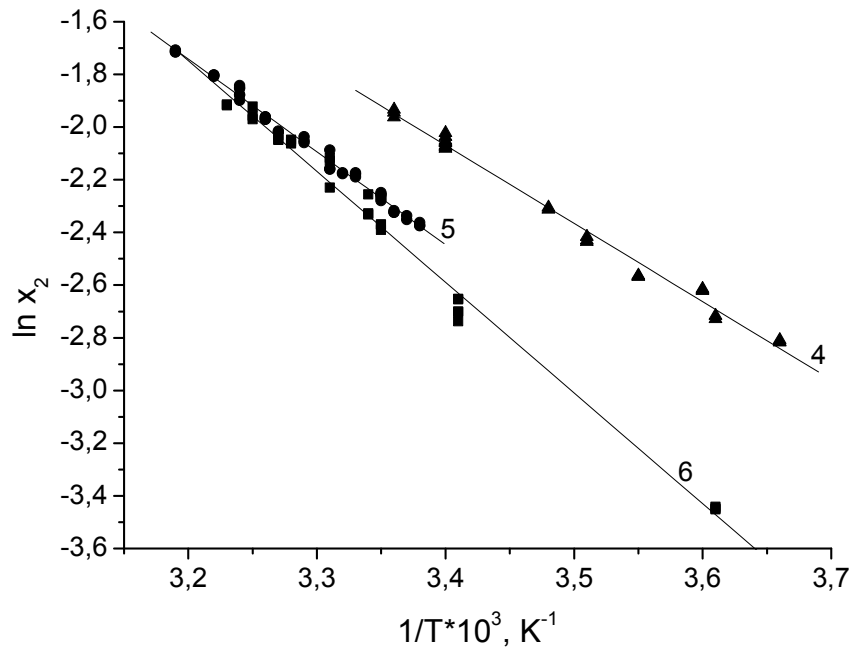


Рис. 4.2. Залежність розчинності речовини I від температури у різних розчинниках:
4 – ТГФ, 5 – етилацетат, 6 – бензен

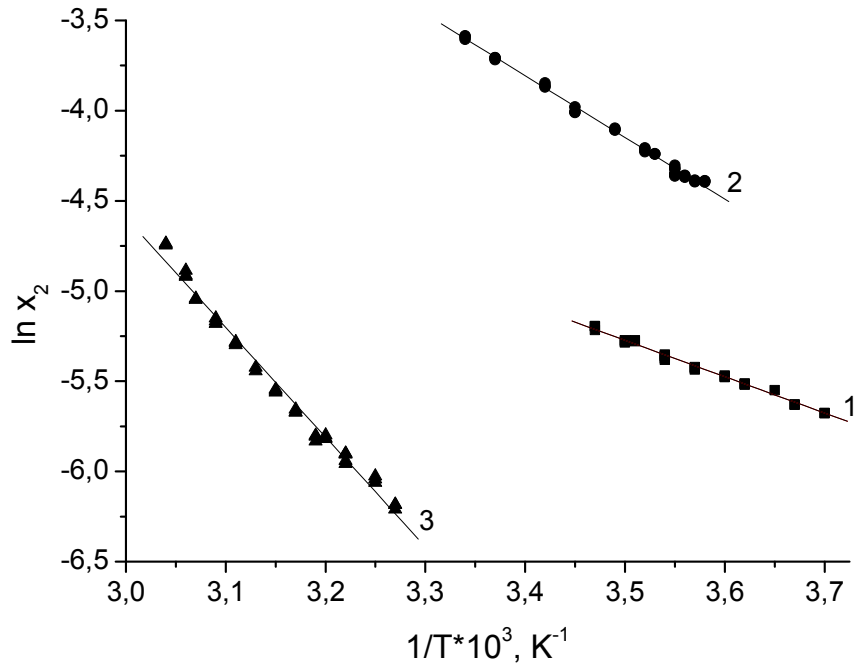


Рис. 4.3. Графік залежності логарифму мольної частки речовини II від оберненої температури у розчинниках: 1 – ацетонітрил, 2 – етилацетат, 3 – пропан-2-ол

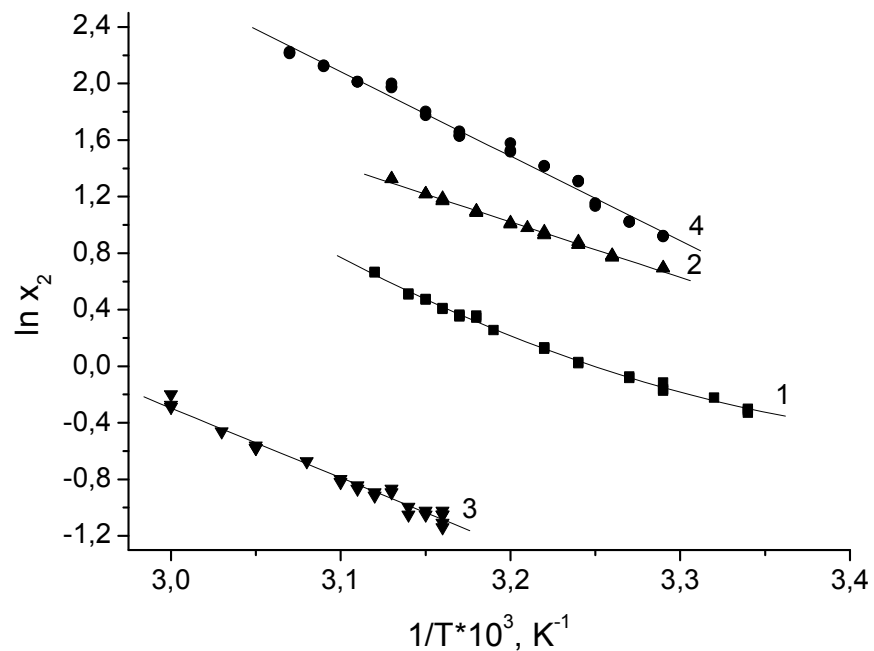


Рис. 4.4. Температурна залежність розчинності речовини III від природи розчинника: 1 – ацетонітрил, 2 – етилацетат, 3 – пропан-2-ол, 4 – бензен

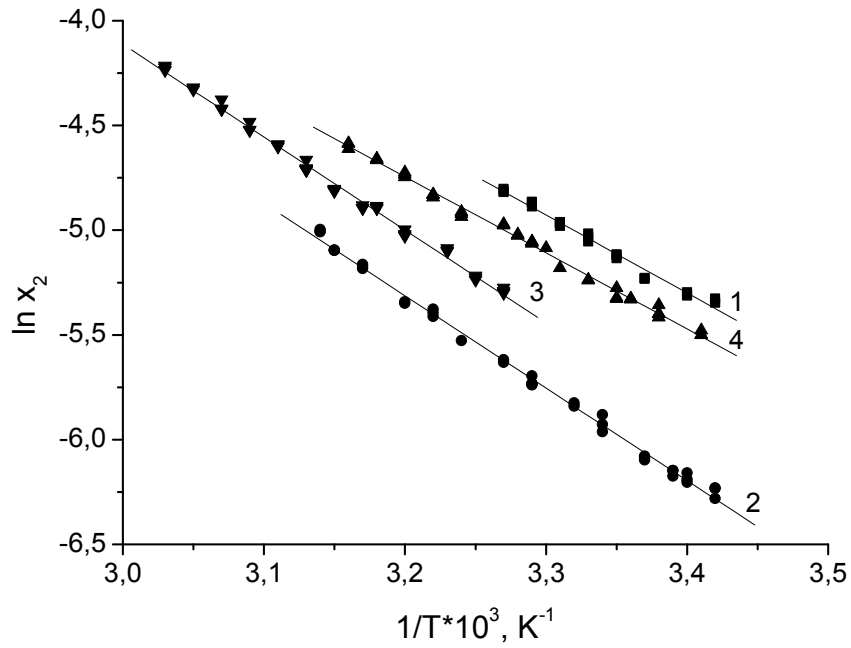


Рис. 4.5. Графік залежності логарифму мольної частки речовини IV від оберненої температури у розчинниках: 1 – пропан-2-он, 2 – ацетонітрил, 3 – етилацетат, 4 – бензен

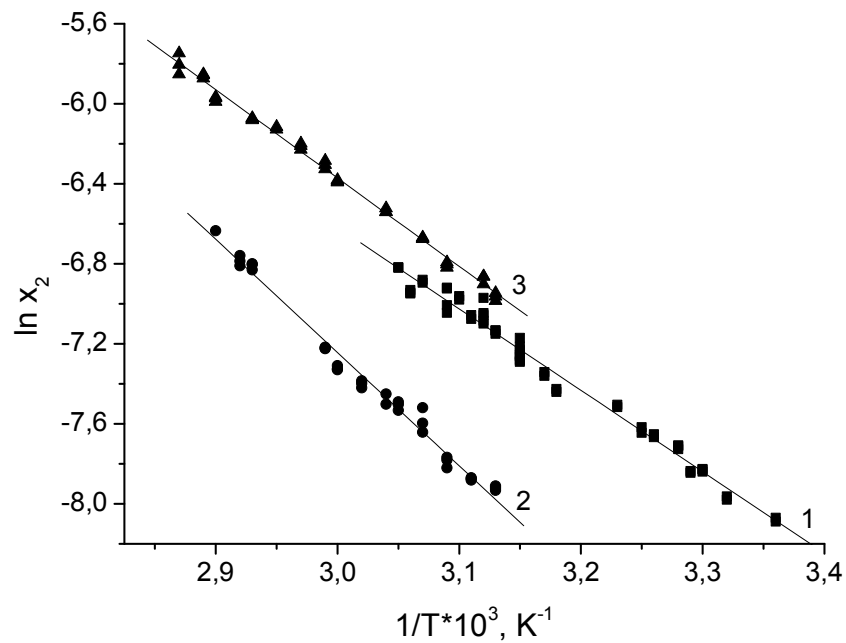


Рис. 4.6 Температурна залежність розчинності речовини V від природи рочинника: 1 – пропан-2-он, 2 – ацетонітрил, 3 – етилацетат

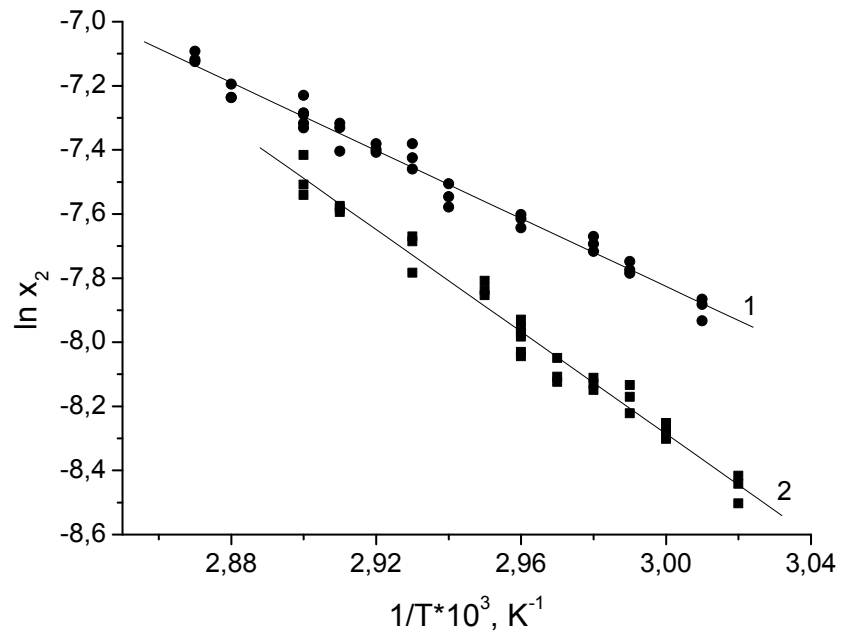


Рис. 4.7 Залежність розчинності речовини VI від температури у різних розчинниках:
1 – етилацетат, 2 – ацетонітрил

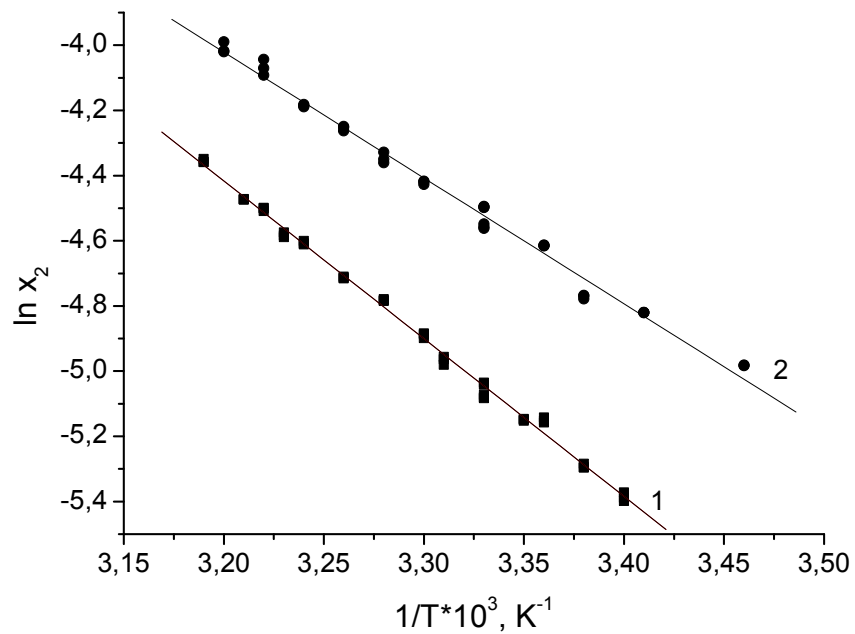


Рис. 4.8. Графік залежності логарифму мольної частки VII від оберненої температури у різних розчинниках: 1 – ацетонітрил, 2 – бензен

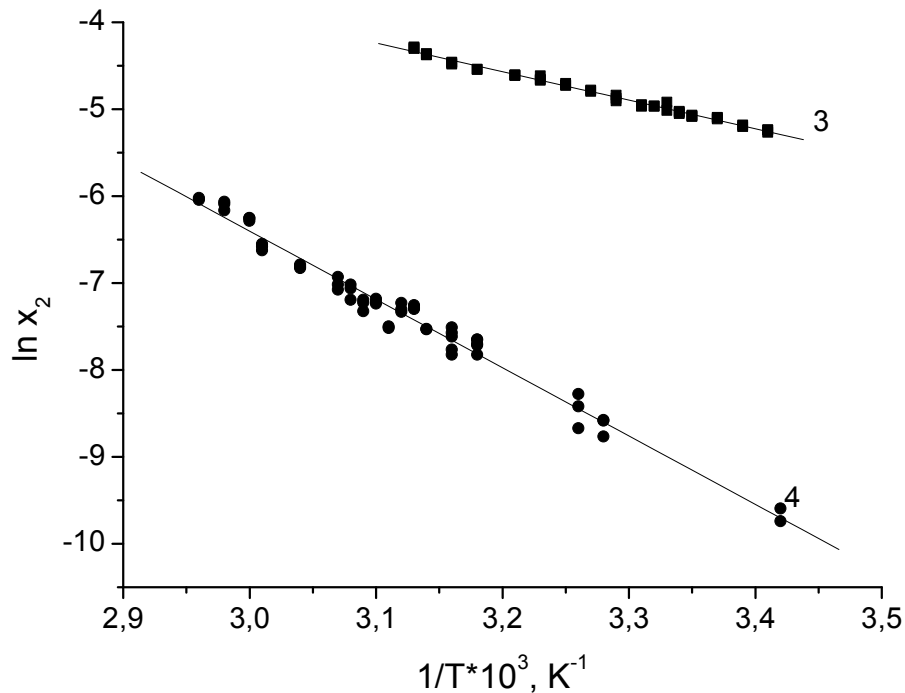


Рис. 4.9. Температурна залежність розчинності речовини VII від природи розчинника: 3 – етилацетат, 4 – пропан-2-ол

4.4 Розрахунок ентальпії та ентропії розчинення

За температурною залежністю розчинності етилових естерів 2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату, 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової, 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти у досліджуваних розчинниках за методом найменших квадратів розраховані коефіцієнти рівняння (4.4) та термодинамічні характеристики розчинності [116,117,118]. У таблиці 4.1 наведені коефіцієнти рівняння 4.4 температурної залежності розчинності для досліджуваних сполук, а також ентальпія та ентропія розчинення у відповідному розчиннику.

Таблиця 4.1

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

Розчинник	А	В	ρ	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$
				кДж/моль	Дж/моль·К
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, I тв					
Пропан-2-он	5,67±0,50	2374±138	0,994	19,73±1,1	47,1±4,1
Ацетонітрил	10,05±0,41	3726±118	0,996	28,8±1,0	83,6±3,4
Бензен	11,61±0,72	4176±215	0,996	34,7±1,8	96,5±6,0
Етилацетат	9,86±0,29	3625±89	0,997	30,14±0,74	82,0±2,4
Пропан-2-ол	15,29±0,74	5999±222	0,994	49,9±1,8	127,1±6,2
ТГФ	7,99±0,44	2958±126	0,994	24,6±1,0	64,4±3,7
Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, II тв					
Ацетонітрил	1,78±0,25	2014±70	0,992	16,74±0,58	14,8±2,1
Етилацетат	7,91±0,24	3447±68	0,997	28,66±0,57	65,8±2,0
Пропан-2-ол	13,73±0,50	6105±155	0,994	50,76±1,3	114,2±4,2
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, III тв					
Ацетонітрил	9,14±0,55	4220±170	0,993	35,1±1,4	76,0±4,6
Бензен	16,24±0,64	6054±201	0,995	50,3±1,7	135,0±5,3
Етилацетат	8,48±0,35	3768±109	0,997	31,33±0,91	70,5±2,9
Пропан-2-ол	9,85±0,77	4914±248	0,990	40,8±2,1	81,9±6,4
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, IV тв					
Пропан-2-он	7,19±0,52	3675±156	0,990	30,55±1,3	59,8±4,3
Ацетонітрил	8,77±0,25	4402±77	0,997	36,59±0,64	72,9±2,1
Бензен	6,96±0,26	3654±79	0,995	30,38±0,66	57,9±2,2
Етилацетат	9,02±0,31	4379±97	0,995	36,4±0,81	74,9±2,6

Продовження таблиці 4.1

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

4.5 Аналіз ентальпій та ентропій змішування

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

$$\Delta_{sol}\bar{H}_e = \Delta_{fus}H + \Delta_{mix}H \quad (4.5)$$

$$\Delta_{sol}\bar{S}_e = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S \quad (4.6)$$

Ентальпії плавлення досліджуваних речовин визначали за даними диференційного термічного аналізу, отриманими на дериватографі Q-1500 D системи Paulik - Paulik – Erdey. У таблиці 3.6 наведено результати визначення ентальпії плавлення досліджуваних речовин за їх температури плавлення (T_{fus}).

Отримані в роботі експериментальні величини визначені за різних температур. Так ентальпії плавлення речовин знайдені за умов проведення ДТА аналізу. Ці температури виходять за межі температурних інтервалів, у яких було проведено дослідження розчинності речовин у ряді розчинників. Тому, з метою співставлення результатів дослідження, в роботі проведено перерахунок величин $\Delta_{fus}H$ та $\Delta_{fus}S$, визначених за T_{fus} , на температуру 298,15 К, за якої табулюється більшість термодинамічних параметрів (табл. 3.5). У таблиці 4.2 представлені термодинамічні параметри розчинності індивідуальних досліджуваних сполук в органічних розчинниках при температурі 298,15 К; де: $\Delta_{sol}H^0$ і $\Delta_{sol}S^0$ величини ентальпії і ентропії розчинності, які включають ентальпію $\Delta_{mix}H^0$ і ентропію $\Delta_{mix}S^0$ змішування компонентів (процес утворення розчину).

Таблиця 4.2

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

Розчинник	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$
	кДж/моль		Дж/моль·К	
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, I тв.				
Пропан-2-он	19,7±1,1	2,9±1,9	47,1±4,1	1,9±4,6
Ацетонітрил	28,8±1,0	12,0±1,9	83,6±3,4	38,4±4,0
Бензен	34,7±1,8	17,9±2,4	96,5±6,0	51,3±6,3
Етилацетат	30,14±0,74	13,3±1,8	82,0±2,4	36,8±3,2
Пропан-2-ол	49,9±1,8	33,1±2,4	127,1±6,2	81,9±6,5
ТГФ	24,6±1,0	7,8±1,9	64,4±3,7	19,2±4,2
Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, II тв.				
Ацетонітрил	16,74±0,58	-11,76±1,99	14,8±2,1	55,06±3,00
Етилацетат	28,66±0,57	0,16±1,98	65,8±2,0	-7,00±2,93
Пропан-2-ол	50,76±1,3	22,26±2,4	114,2±4,2	41,4±4,72

Продовження таблиці 4.2

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

Як відомо [119], величина теплоти змішування визначається різницею енергії міжмолекулярних зв'язків, між молекулами вихідних компонентів і зв'язків, що утворюються у розчині. Позитивні значення величини $\Delta_{mix}H^{\circ}$ та $\Delta_{mix}S^{\circ}$ для всіх досліджених нами систем, свідчать про те, що на руйнування міжмолекулярних зв'язків в індивідуальних речовинах потрібно більше енергії, ніж виділяється в результаті утворення нових міжмолекулярних зв'язків між розчинником та розчиненою речовиною.

Для досліджених естерів фуранакрилових кислот спостерігається пряmlinійна залежність між величинами $\Delta_{mix}H^{\circ}$ та $\Delta_{mix}S^{\circ}$ за 298,15 К

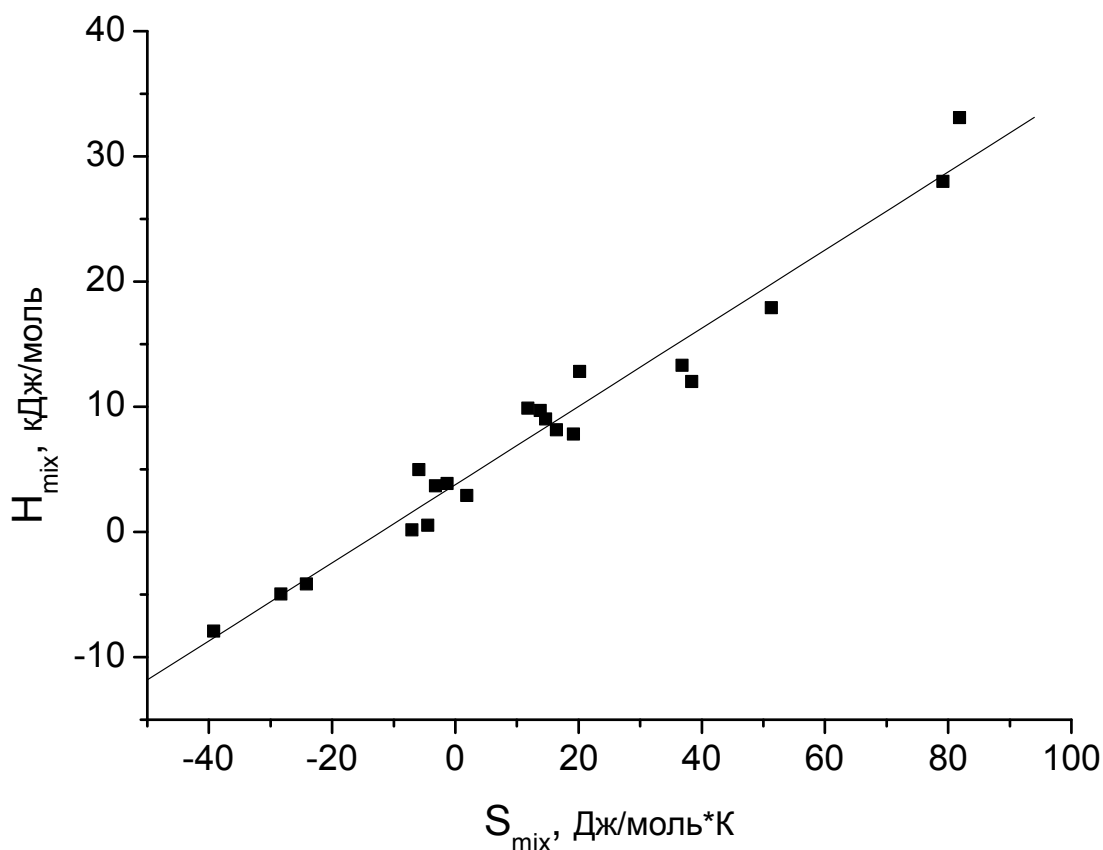


Рис.4.10 Залежність між ентальпією та ентропією змішування похідних етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата

Лінійна компенсаційна залежність спостерігалася Барклаєм і Батлером [120] ще в 1938 році. Вони встановили, що рівняння компенсаційної прямої відрізняється для розчинів в пропан-2-оні від рівняння прямої в метанолі. Відхилення від лінійної залежності між ентальпією і ентропією (або енергією Гіббса) спостерігалися в безлічі публікацій. У праці [121], присвяченій термодинамічним функціям сольватації 1,4-діоксану у різних розчинниках ентальпійно-ентропійна компенсація частково спостерігалася при зміні розчинника. Відхилення від залежності спостерігалася для розчину в хлороформі. У роботі [122] було опубліковано дослідження, в якому мала місце лінійна залежність між парціальними ентропією і ентальпією сольватації.

В результаті аналізу вищенаведених робіт можна зробити висновок, що компенсаційна залежність в цілому лінійна в разі процесів сольватації в неасоційованих розчинниках. Ентальпійно-ентропійна компенсація в водних розчинах не виконується, проте варто зазначити, що це справедливо далеко не для всіх фізико-хімічних процесів. Наприклад, для утворення супрамолекулярних комплексів [123] або міцелоутворення [124] у воді спостерігається ентальпійно-ентропійна компенсація.

4.6 Висновок з розділу

Гравіметричним методом визначено температурну залежність розчинності етилових естерів фуранакрилової кислоти в пропан-2-оні, ацетонітрилі, бензені, етилацетаті та пропан-2-олі.

За температурною залежністю розчинності досліджених естерів розраховано ентальпії та ентропії розчинення та змішування в обраних розчинниках.

Встановлено, що для досліджених систем ентальпія змішування прямопропорційна залежність від ентропії змішування. Така ентальпійно-ентропійна компенсація, свідчить про посилення взаємодії між молекулами, що приводить до зниження конформаційної свободи системи, а отже, до зниження ентропії.

5. АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ ТЕРМОХІМІЧНИХ ВЕЛИЧИН

У попередніх розділах ми охарактеризували етилові естери фуранакрилової кислоти за допомогою базових термодинамічних констант: ентальпій випаровування, плавлення, сублімації, розчинення та змішування, енергій згорання, ентальпій утворення в конденсованому та газоподібному станах. Отримувати всі ці величини експериментально досить складно. В таких випадках необхідно застосовувати надійні методи теоретичного розрахунку цих параметрів.

У виробничому процесі синтезу нових хімічних речовин і при їх промисловому застосуванні необхідно “передбачити” наперед фізико-хімічні властивості реагентів і продуктів реакції: теплоти утворення в конденсованому та газоподібному стані, теплоти пароутворення. Важливим також є те, що абсолютна більшість відомих на сьогодні хімічних процесів проводиться не між індивідуальними речовинами, а в середовищі розчинника. Це в повній мірі стосується синтезу та різних аспектів застосування наших об’єктів дослідження.

Тому, головними завданнями цього розділу стали розвиток адитивно-групового методу розрахунку ентальпій утворення, а також дослідження впливу будови похідних етилових естерів фуранакрилової кислоти на термодинамічні характеристики їх розчинів

5.1 Визначення ентальпійних характеристик досліджуваних сполук за адитивною схемою Бенсона

У виробничому процесі синтезу нових хімічних речовин і при їх промисловому застосуванні необхідно “передбачити” наперед фізико-хімічні властивості реагентів і продуктів реакції: теплоти утворення в конденсованому та газоподібному стані, теплоти пароутворення. У випадку відсутності надійних експериментальних даних можна застосовувати різноманітні методи розрахунку цих параметрів. До числа таких методів в першу чергу відносяться адитивно-групові методи[125]. Тому, головним завданням цього розділу і став

розвиток адитивно-групового методу розрахунку ентальпій утворення у застосуванні його до похідних етилових естерів фуранакрилової кислоти.

Аналіз термодинамічних характеристик багатьох органічних сполук, які подібні за будовою чи складають гомологічні ряди, дозволив створити методи розрахунку термодинамічних констант цих речовин. Необхідно підкреслити, що поки що не існує єдиного універсального методу, який дозволяє розраховувати із високою точністю будь-яку із властивостей будь-якої молекули. Більшість із відомих методів або пристосовані для розрахунку невеликої кількості властивостей, або їх можна застосувати до досить вузького класу сполук.

В будь-якій адитивній схемі термодинамічна характеристика Y (ентальпія утворення речовини в конденсованому чи газоподібному стані, ентальпія пароутворення, тощо) може бути представлена у вигляді суми парціальних внесків, що припадають на окремі фрагменти [126]:

$$Y = \sum_{i=1}^m n_i X_i \quad (5.1)$$

де m – число різних фрагментів в молекулі;

n_i – число фрагментів i -того виду в молекулі;

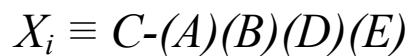
X_i – інкремент (груповий внесок) i -того фрагменту.

Згідно рівняння (5.1) можна визначати відсутній в існуючій адитивній схемі груповий внесок за умови, що величина Y та сума решти групових внесків відомі:

$$X_j = (Y - \sum_{i=1}^{m-1} n_i X_i) / n_j \quad (5.2)$$

Для оксигеновмісних органічних сполук часто застосовують методи групових внесків, тобто розрахункових схем за атомами з врахуванням їх першого оточення. Такі схеми дозволяють охопити більшість ефектів в молекулах органічних сполук. Одержані результати, як правило, задовільняють технологічні потреби.

У методі групових внесків кожний інкремент – X_i зображають у вигляді групи, яка складається з центрального, як правило багатовалентного, атома і, через дефіс в дужках, - атомів його першого оточення:



де C - центральний атом;

$(A)(B)(D)(E)$ - атоми першого оточення.

Ентальпії утворення органічних сполук в газоподібному стані були одною з перших з ентальпійних властивостей, яку почали розраховувати за правилом адитивності з отриманням задовільних результатів. Викликано це тим, що в газоподібному стані в речовині максимально ослаблена дія міжмолекулярних сил, які часто не підпорядковуються принципу адитивності.

Залежно від принципів, котрі покладені в основу розрахунків, Киреев [127] виділяє два основних напрямки теоретичних розробок. Перший з них базується на тому, що невідому властивість деякої сполуки можна визначити шляхом порівняння із декотрими відомими властивостями споріднених сполук. Такі порівняння проводяться між гомологічними рядами або в межах окремого ряду сполук.

Другий напрямок (в основному це різноманітні адитивні схеми) заснований на тому, що фізико-хімічна властивість даної сполуки ставиться у залежність від структурних елементів молекули. Головними тут є питання про те, від яких структурних елементів молекули дійсно залежить дана характеристика і які властивості взагалі можна пов'язувати із структурними елементами.

В залежності від виду структурного елементу розрахункові методи можна класифікувати наступним чином:

– прості адитивні схеми, які використовують постійні інкременти, що відносяться до даного виду атомів (або до зв'язків між атомами певного типу);

– схеми, які безпосередньо враховують відмінності стану атома чи зв'язку залежно від характеру насичення валентностей (наприклад, розрізняючи первинні, вторинні та третинні атоми вуглецю та відповідні зв'язки);

– методи, в яких постулюється постійність енергії зв'язку між атомами даного виду, але вводиться поняття про взаємодію самих зв'язків;

– схеми, в яких постійні інкременти приписуються певним угрупованням атомів або зв'язків.

Для розрахунку термодінамічних властивостей органічних сполук найбільше застосування знайшли адитивні схеми, які базуються на використанні групових внесків. Тому ми спробували на основі експериментально отриманих ентальпійних характеристик визначити деякі інкременти, притаманні для досліджуваних сполук і доповнити адитивну схему Бенсона, як таку, для якої існує найбільша база даних. Враховуючи складність взаємодій у об'єктах дослідження (наявність подвійного зв'язку, ціано-, нітро- та метильної груп, сильно розгалужений вуглецевий скелет), розрахунки вестимемо виключно для газоподібного стану, в якому максимально ослаблені міжмолекулярні взаємодії, що не підпорядковуються правилам адитивності.

Залежно від конкретного вибору фрагментів в молекулі можна отримати різні схеми. 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 поліфункціональних. Тому дана схема і була застосована для розрахунку ентальпійних характеристик досліджених сполук.

Автори роботи [128], використовуючи правило адитивності, визначили величини групових внесків в ентальпію випаровування різних класів органічних речовин. Цю схему, а також і аналогічну символіку груп, згідно якої спочатку записувався центральний атом, а потім в дужках його оточення, ми застосовували для теоретичного розрахунку ентальпій пароутворення досліджених речовин.

Напівемпіричний розрахунок ентальпій утворення етилових естерів фуранакрилових кислот у газоподібному стані на даному етапі є неможливим, внаслідок відсутності в літературі ряду необхідних інкрементів. Враховуючи складність взаємодій у об'єктах дослідження, розрахунки вестимемо виключно для газоподібного стану, в якому максимально ослаблені міжмолекулярні взаємодії, що не підпорядковуються правилам адитивності.

Інкременти із базової розрахункової схеми, яку використовувалися для знаходження невідомого групового внеску взяті із монографії Бенсона [129] і наводяться в табл. 5.1.

Таблиця 5. 1

Групові внески для розрахунку ентальпій утворення етилових естерів у газоподібному стані

Тип групи	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	Тип групи	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль
$C_d - (C_d)(O)(H)$	36,61	$CO - (C_d)(O)$	-140,16
$C_d - (C_d)_2(H)$	28,37	$O - (CO)(C)$	-172,80
$O - (C_d)_2$	-137,24	$C - (H)_2(O)(C)$	-35,56
$C_d - (C_d)(O)(C_d)$	43,40	$C - (C)(H)_3$	-42,17
$C_b - (C_b)_2(H)$	13,82	Поправка на фурановий цикл	-25,94
$C_b - (C_b)_2(C_d)$	23,76		
$C_b - (C_b)_2(N)$	-2,09	$C_b - (C_b)_2(NO_2)$	-0,52

Звідси за I речовиною вдалося визначити досі невідомий груповий внесок:

$$C_d - (CN) (C_d)(CO) = 158,75 \text{ кДж/моль};$$

Проаналізувавши II речовини ми встановили ще один невідомий інкремент [130]:

$$C_d - (C_d)(O)(C_b) = 59,65 \text{ кДж/моль}.$$

У зв'язку з тим, що ступінь чистоти об'єктів дослідження нами надійно встановлений (естери аналізували з використанням відлагоджених методик на

приладах, відкаліброваних еталонними речовинами), ентальпії утворення рекомендовані як достовірні термодімічні характеристики цих сполук.

Порівняння експериментально визначених та розрахованих за адитивною схемою Бенсона ентальпій утворення похідних фуранакрилових кислот у газоподібному стані наведено у табл. 5.2, де ΔH – різниця між експериментальними та розрахунковими величинами.

Таблиця 5.2

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

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

З таблиці 5.2 видно, що експериментальні і розраховані значення ентальпій утворення в газовій фазі співпадають в межах похибки експерименту, за винятком сполуки IV. Щоб з'ясувати можливу причину такого відхилення ми побудували модель цієї молекули за допомогою програми HyperChem (рис. 5.1).

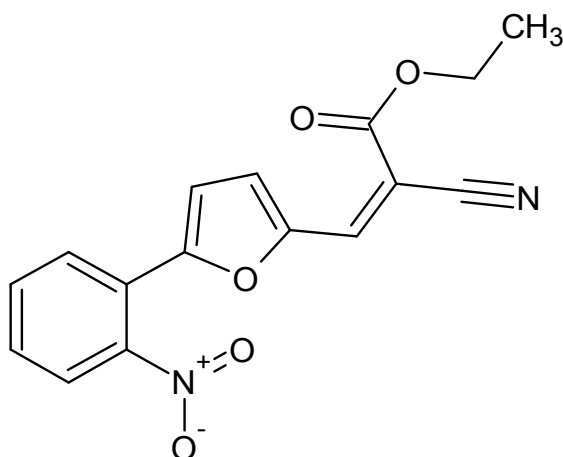


Рис. 5.1. Структурна формула етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти

З рис 5.1 добре видно близькість розташування атомів Оксигену з нітро групи та фуранового циклу. Відстань між ними становить близько 2 \AA , що спричиняє утворення відштовхувальної взаємодії між двома негативно зарядженими атомами. Такі взаємодії можуть суттєво вплинути на отримані результати. Так, у своїй роботі Верьовкін [131] дослідив енергії напружень, які виникають у ди- та тризаміщених похідних бензену, в яких замісники займають сусідні положення (орто). Для сусідніх нітро- та трет-бутильної групи дана величина сягає 25 кДж/моль. Для мета- і пара- знаходяться в межах 3-8 кДж/моль, що можна пояснити напруженнями, які виникають між бензеновим та фурановим циклами (для прикладу, в трет-бутил-бензену енергія напруження між бензеньним кільцем та третбутильною групою становить 9 кДж/моль).

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

5.2 Аналіз розчинності досліджених естерів фуранакрилових кислот

Дослідження розчинності досліджених сполук проводили в температурному інтервалі 263,16– 343,15 К. З метою співставлення розчинності досліджених естерів у різних розчинниках було розраховано їх розчинність за температури 298,15 К (табл. 5.3)

Таблиця 5.3

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

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

Дослідження розчинності в ТГФ ми провели тільки для сполуки I (етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноату) і як і очікувалося розчинність в цьому розчиннику виявилась найвищою, тому дослідження для решти естерів ми не проводили, оскільки за концентрацій вищих за 10 мол.% ми вже не могли припускати, що одержані розчини проявляють властивості безмежно розведених.

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

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

Схема 1. Зростання розчинності етилових естерів фуранакрилової кислоти в ряді досліджених розчинників

Для всіх досліджених естерів спостерігаються деякі загальні закономірності залежності розчинності від властивостей обраних розчинників.

Всі досліджені естери найгірше розчинялись у пропан-2-олі. Незважаючи на наявність у пропан-2-олу рухомого атома водню, а у досліджених естерів декількох електронегативних центрів (Оксиген карбоксильної групи та фуранового кільця і Нітроген ціано- групи), розчинність в цьому розчиннику була найгіршою. Цей факт може свідчити про те, що доволі громіздким молекулам естерів досить важко порушувати міжмолекулярні зв'язки такого сильно асоційованого розчинника, як пропан-2-ол.

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

Розчинність в решті досліджених розчинниках має деякі розбіжності. Для більшості досліджених естерів розчинність зростає в ряду розчинників:



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

З цієї схеми випадає I сполука яка має гіршу розчинність у бензені ніж у решти естерів. Це може бути пояснено тим, що ця сполука єдина з дослідженого ряду немає бензеньного кільця. Також відрізняється від решти сполук поведінка сполуки IV, розчинність якої є найвищою у пропан-2-оні, цей

факт може бути пояснений енергетичними відмінностями будови молекули цього естеру, пов'язаними з додатковою деформацією бензенного кільця завдяки близькому розташуванню двох атомів Оксигену, що несуть на собі частковий електронегативний заряд.

Якщо розташувати досліджені естери за розчинністю у відповідних розчинниках то одержимо наступні ряди:

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

Схема 2. Зростання розчинності естерів у певному розчиннику

Для всіх досліджених розчинників та естерів ці ряди збігаються за виключенням розчинності сполук II і III у пропан-2-олі які є практично рівними і відрізняються на 0,0001, що є на межі точності експерименту.

Для всіх решта естерів і розчинників схема зростання розчинності співпадає. При цьому можна стверджувати, що розчинність досліджених естерів зростає зі зменшенням їх молекулярної маси. Цей факт також може опосередковано доводити, про визначальну роль дисперсійних взаємодій між молекулами естерів та обраних розчинників. З загальної схеми у всіх випадках випадає сполука VII, яка не дивлячись на велику молекулярну масу розчиняється краще за деякі інші естери. На нашу думку це може свідчити про менше значення енергії міжмолекулярних зв'язків у цьому естері в твердому вигляді. Цей факт також підтверджує її аномально низька порівняно з іншими естерами ентальпія сублімації (табл. 3.2).

5.3 Аналіз одержаних теплот змішування

Ентальпія змішування демонструє різницю енергій міжмолекулярних взаємодій між однорідними та різнорідними молекулами в розчині. В нашому випадку це різниця між міжмолекулярними взаємодіями досліджених естерів і

відповідних розчинників та відповідно енергією взаємодії між молекулами розчинника та естеру.

Таблиця 5.4

Ентальпії змішування досліджених естерів з органічними розчинниками

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

Якщо розташувати розчинники в ряд за зростанням теплоти змішування, то ми одержимо наступні послідовності:

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

Схема 3. Зростання розчинності естерів у певному розчиннику

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

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

Для інших розчинників вирішальне значення на теплоту змішування має не тільки властивості розчинника але і будова молекули естера, що розчиняється. Особливо наглядно це видно на прикладі ентальпії змішування досліджених естерів з бенzenом. Для I-шої сполуки, яка на відміну від інших не має бензенового кільця, ентальпія змішування з бенzenом є одною з найбільших в ряду, за виключенням пропан-2-олу. Ще більш цікавим є розташування бензену в ряду для III-ї сполуки, ентальпія змішування для якої з бенzenом навіть більша ніж з пропан-2-олом, що ймовірно пов'язано з певною деформацією електронної хмари бензенового кільця метильним радикалом в пара положенні. При цьому можна зробити висновок, що нітрогрупа, яка має зворотний вплив на електронну хмару бензеньного кільця порівняно з метильною, зменшує величину ентальпії змішування досліджених естерів з бенzenом. Наприклад сполука VII, яка також має метильну групу в пара-положенні і нітро групу в мета- має значно меншу ентальпію змішування ніж III.

Повноцінно проаналізувати вплив властивостей розчинників на величини ентальпії змішування ми можемо тільки для речовини I, для якої ми визначили ентальпію змішування у всіх обраних розчинниках. Якщо поділити розчинники на сильно полярні (пропан-2-ол, ацетонітрил) та розчинники середньо і слабо полярні (пропан-2-он, етилацетат, ТГФ, бензен) то можна зробити висновок, що для речовини I, зі зростання діелектричної проникності розчинника зменшується величина ентальпії змішування (рис 5.3). Зі зростанням величини молекулярної рефракції величина ентальпії змішування речовини I з дослідженими розчинниками зростає (рис. 5.4).

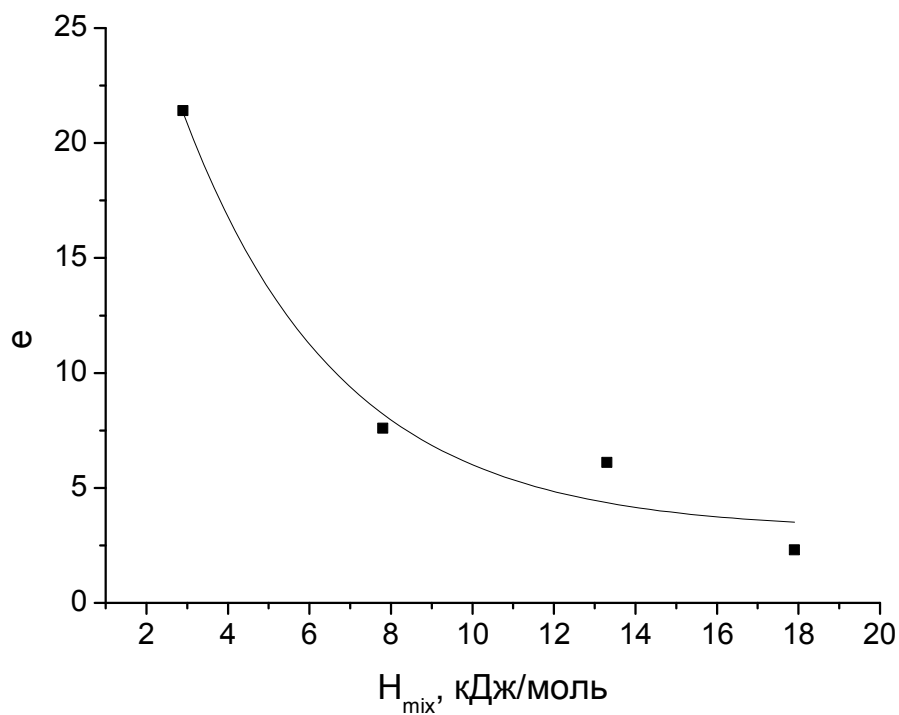


Рис. 5.2. Залежність діелектричної проникності розчинників від ентальпії змішування речовини I

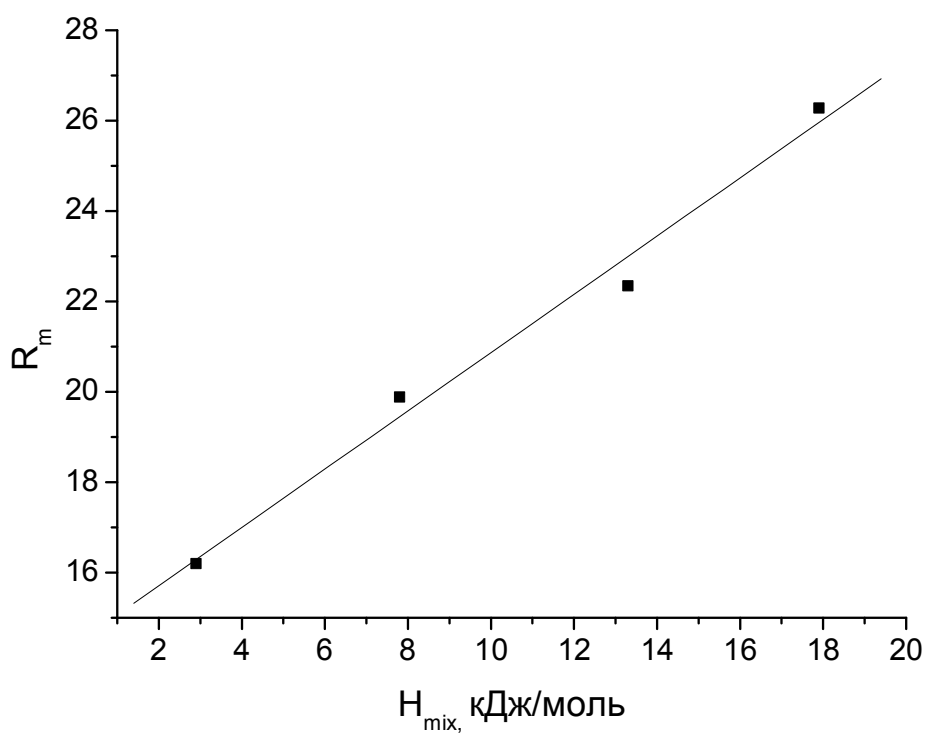


Рис. 5.3. Залежність молекулярної рефракції розчинників від ентальпії змішування речовини I

Нажаль за поведінкою речовини I ми не можемо прогнозувати поведінку решта досліджених естерів, оскільки для таких складних за структурою сполук інколи визначальне значення має їх просторова конфігурації, наявність замісників, тощо.

Якщо розташувати досліджені естери за розчинністю у відповідних розчинниках то одержимо наступні ряди:

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

Схема 4. Зростання розчинності досліджених естерів у відповідних розчинниках

Ентальпія змішування практично всіх досліджених естерів у всіх досліджених розчинниках зростає зі зростанням молекулярної маси естеру. Виключенням майже у всіх випадках є сполука VII, яка як вже було зазначено має аномально низьку ентальпію сублимації порівняно з іншими сполуками свого ряду і відповідно має слабші міжмолекулярні зв'язки між молекулами естеру у чистій речовині

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

5.4 Висновок з розділу

У п'ятому розділі проведено порівняльний аналіз сучасних адитивних схем для розрахунку ентальпії утворення в газі та ентальпії сольватації з експериментально отриманими величинами. Даний аналіз довів можливість застосування адитивних схем для обчислення термодімічних властивостей досліджених молекул з високим ступенем точності. Встановлено розбіжності у

значеннях досліджених ентальпій для IV сполуки. Проведено аналіз впливу будови досліджених молекул на їх розчинність в органічних розчинниках.

ВИСНОВКИ

1. Вперше для семи етилових естерів фуранакрилової кислоти визначено ентальпії згорання та утворення, випаровування, плавлення та сублімації. Визначено температурну залежність їх розчинності у пропан-2-оні, ацетонітрилі, бензені, етилацетаті та пропан-2-олі.

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

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

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

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1 "Руководство для публикации данных по термодинамике." *Журнал физической химии*. Т.47, №9. (1973): 2459–2465.
- 2 Muhlbauer, Andre. *Phase Equilibria: Measurement & Computation*. CRC press, 1997.
- 3 Romano, Elida, María Florencia Ladetto, and Silvia Antonia Brandán. "Structural and vibrational studies of the potential anticancer agent, 5-difluoromethyl-1, 3, 4-thiadiazole-2-amino by DFT calculations." *Computational and Theoretical Chemistry* 1011 (2013): 57-64.
- 4 Bandurraga, Maury M., et al. "Pseudopterolide, an irregular diterpenoid with unusual cytotoxic properties from the Caribbean sea whip Pseudopterogorgia acerosa (Pallas) (Gorgonacea)." *Journal of the American Chemical Society* 104.23 (1982): 6463-6465.
- 5 Ledesma A. E., et al. "Structural and vibrational study of 4-(2'-furyl)-1-methylimidazole." *Journal of Molecular Structure* 924 (2009): 322-331.
- 6 Romano, Elida, et al. "Structural analysis, vibrational spectra and coordinated normal of 2R-(–)-6-hydroxytremetone." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 84.1 (2011): 111-116.
- 7 Brandán S. A., et al. "A new vibrational study of Acetazolamide compound based on normal coordinate analysis and DFT calculations." *Journal of Molecular Structure* 993.1 (2011): 225-231.
- 8 Brizuela, Alicia, et al. "Experimental and theoretical vibrational investigation on the saccharinate ion in aqueous solution." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 95 (2012): 399-406.
- 9 Romano, Elida, et al. "An experimental and theoretical study on the hydration in aqueous medium of the antihypertensive agent tolazoline hydrochloride." *Journal of Molecular Structure* 1037 (2013): 393-401.

-
- 10 Ghalla, H., et al. "Spectroscopic and molecular structure investigation of 2-furanacrylic acid monomer and dimer using HF and DFT methods." *Journal of Molecular Structure* 1059 (2014): 132-143.
- 11 Gandini, Alessandro, and Mohamed Naceur Belgacem. "Furans in polymer chemistry." *Progress in Polymer Science* 22.6 (1997): 1203-1379
- 12 Uma, B., et al. "Growth, optical and thermal studies on organic nonlinear optical crystal: 2-Furoic acid." *Physica B: Condensed Matter* 406.14 (2011): 2834-2839.
- 13 Pistolis G., C. M. Paleos, and Angelos Malliaris. "Molecular recognition in organic solvents. The importance of excimer fluorescence spectroscopy." *The Journal of Physical Chemistry* 99.21 (1995): 8896-8902.
- 14 Beveridge A. J., and G. C. Heywood. "A quantum mechanical study of the active site of aspartic proteinases." *Biochemistry* 32.13 (1993): 3325-3333.
- 15 Geukens S., and An Goossens. "Occupational contact allergy to (meth) acrylates." *Contact dermatitis* 44.3 (2001): 153-159.
- 16 Goon, Anthony TJ, et al. "Contact allergy to (meth) acrylates in the dental series in southern Sweden: simultaneous positive patch test reaction patterns and possible screening allergens." *Contact Dermatitis* 55.4 (2006): 219-226.
- 17 Меленчук Е. В., О. В. Козлова, А. А. Алешина. "Использование дисперсий акриловых полимеров при печати тканей пигментами." *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология* 54.1 (2011): 13-20.
- 18 Суберляк О. В., В. И. Скорохода. "Сополимеры (мет)акриловых эфиров гликолей с ПВИ для получения высокопроницаемых мембран." *Журнал прикладной химии* № 6 (1989): 1330–1333.
- 19 Суберляк О. В., М. Ш. Порецкая. "Перспективная технология получения мягких контактных линз." *Пласт. массы* № 7 (1989): 8–9.
- 20 Сошко А. И., О. В. Суберляк, И. Г. Тхир. "Полимерный материал для изготовления мягких контактных линз." *Пласт. массы.* № 3 (1980):59.

-
- 21 Притыкин Л. М., Д. А. Кардашов, В. Л. Вакула. *Мономерные клеи*. Химия, 1988.
- 22 Марек О., М. Томка. *Акриловые мономеры*. Химия, 1966.
- 23 Волошинец, В. А., Ю. Я. Ван-Чин-Сян, З. В. Губрий. "Синтез и свойства структурированных полимеров метилметакрилата." *Пластические массы* 11 (2006): 23-26.
- 24 Аксельруд Г. А., А. А. Берлин, В. Н. Кисленко. "Интенсификация осаждения промышленных суспензий с помощью модифицированного полиакриламида." *Химия и технология воды* 12.1 (1990): 19–21.
- 25 Берлин А. А., Э. И. Курятников, В. Н. Кисленко. "Акрилатно – лигносульфонатный сополимер для почвозащитных мероприятий" *XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии* (1989): 324.
- 26 Процюк Г. В., В. В. Шибанов, О. А. Белицкий та ін. "Водовымываемые фотополимеризующиеся печатные формы" *Полиграфия* № 8 (1977): 27–28.
- 27 Васильев В., В. Шибанов, С. Белицкая та ін. "Фотополимеризующиеся пластины "ГИДРОФОТ–2"" *Полиграфия*. № 7 (1987): 23.
- 28 Шибанов В. В., Р. И. Мервинский, Н. В. Новикова. "Эластичные фотополимерные формы "ФЛЕКСОФОТ"" *Полиграфия*. № 2 (1984): 27.
- 29 Хохрякова В. В., Я. В. Дуда, В. Л. Мизюк та ін. "Фотоотверждаемая полиэфирная композиция с диалкоксиацетофенолами в качестве фотоициаторов." *Лакокрасоч. мат. и их прим.* № 4 (1990): 28–30
- 30 Шибанов В. В., Т. А. Костенко. *Фотополимеризующиеся материалы для изготовления флексографских печатных форм*. М.: Книга, 1991.
- 31 Lozewicz, S., et al. "Occupational asthma due to methyl methacrylate and cyanoacrylates." *Thorax* 40.11 (1985): 836-839.
- 32 Goon, Anthony TJ, et al. "Contact allergy to (meth) acrylates in the dental series in southern Sweden: simultaneous positive patch test reaction patterns and possible screening allergens." *Contact Dermatitis* 55.4 (2006): 219-226.

-
- 33 Meding, Birgitta, et al. "Occupational skin exposure and hand eczema among dental technicians—need for improved prevention." *Scandinavian journal of work, environment & health* (2006): 219-224.
- 34 И.А. Гарбузова, Б.В. Локшин, Г.Д. Коломникова, и др. "Стабильные цвиттер-ионы на основе этил-2-цианоакрилата и третичных фосфинов." *Журн. общ. химии*. Т. 65. (1995): 125.
- 35 Gruber, Werner, et al. "Cyanoacrylate adhesive." U.S. Patent No. 6,201,088. 13 Mar. 2001.
- 36 Chauvierre, Cedric, et al. "Heparin coated poly (alkylcyanoacrylate) nanoparticles coupled to hemoglobin: a new oxygen carrier." *Biomaterials* 25.15 (2004): 3081-3086.
- 37 Авторское свидетельство СССР №1432063 (1988)
- 38 Авторское свидетельство СССР № 1452830 (1989)
- 39 Erdos E., Jager L., Pouchly J. "Specific heats of methyl and butyl methacrylates." *Chem. Listy*. №46 (1952): 770.
- 40 Лебедев Б.В., И. Б. Рабинович. "Теплоемкость и термодинамические функции метилакрилатаю." *Труды по химии и химической технологии*. №2 (1967): 30–35.
- 41 Смирнова Н. Н., и др. "Термодинамические и теплофизические свойства блок-сополимера хитозана с метилакрилатом." *Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского* 5-1 (2012).
- 42 Ван-Чин-Сян, Ю. Л., Н. С. Качурина. "Термохимические свойства производных оксирана." *Журнал физической химии* 61 (1987): 1196.
- 43 Crawford J. W., S. D. Swift. "The polymerizability of methyl α -tert-butylacrylate." *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1952): 1220-1223..
- 44 Koerner von Gustorf, Ernst, et al. "Photochemical and thermal 1,2-and 1,4-cycloaddition reactions of azodicarbonyl compounds with monoolefins." *The Journal of Organic Chemistry* 35.4 (1970): 1155-1165.

-
- 45 Schjanberg E. "The heats of combustion and refraction data of several crotonic acid esters" *Z. Physic. Chem* №175 (1936): 342–346.
- 46 Зайкин И.Д. "К вопросу об энергии диссоциации перекисной связи в перэфирах." *Журнал физической химии* 51.6 (1977): 1330–1334.
- 47 Michael A. "Enthalpies of combustion and formation of ethyl β -ethoxycrotonate." *J. Am. Chem. Soc* №57 (1935): 159.
- 48 Schjanberg E. "The heats of combustion and refraction data of ethyl esters of pentene acids." *Svensk. Kem. Tidr* №50 (1938): 102.
- 49 Schjanberg E. "The heats of combustion and refraction data of various esters of pentene acids." *Z. Physic. Chem.* №178 (1937): 274–281.
- 50 Зайкин И.Д. "Энергия диссоциации перекисной связи в моноперэфирах дикарбоновых кислот." *Тезисы 2-й Всес. конф. по термодинамике орган. соединений.* – Горький. – (1976): 37–38.
- 51 Emel'yanenko V. N., et al. "Structure– Energy Relationships in Unsaturated Esters of Carboxylic Acids. Thermochemical Measurements and ab Initio Calculations." *The Journal of Physical Chemistry A* 112.17 (2008): 4036-4045.
- 52 Verevkin S. P., Frank M. Welle. "Thermochemical studies for determination of the standard molar enthalpies of formation of alkyl-substituted furans and some ethers." *Structural Chemistry* 9.3 (1998): 215-221.
- 53 Roux Marí a Victoria, et al. "2-and 3-furancarboxylic acids: a comparative study using calorimetry, IR spectroscopy and X-ray crystallography." *Thermochimica acta* 420.1 (2004): 59-66.
- 54 Da Silva Manuel AV Ribeiro, Luísa MPF. Amaral. "Standard molar enthalpies of formation of 2-furancarbonitrile, 2-acetylfuran, and 3-furaldehyde." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41.1 (2009): 26-29.

-
- 55 Da Silva Manuel AV Ribeiro, Luísa MPF Amaral. "Standard molar enthalpies of formation of some vinylfuran derivatives." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41.3 (2009): 349-354.
- 56 Da Silva Manuel AV Ribeiro, Luísa MPF Amaral. "Thermochemical study of 2, 5-dimethyl-3-furancarboxylic acid, 4, 5-dimethyl-2-furaldehyde, and 3-acetyl-2, 5-dimethylfuran." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43.1 (2011): 1-8.
- 57 Balepin, A. A., et al. "Thermochemical properties of α -nitro derivatives of furan." *Russian Chemical Bulletin* 29.4 (1980): 601-604.
- 58 Flores Henoc, E. A. Camarillo, J. Mentado. "Enthalpies of combustion and formation of 2-acetylpyrrole, 2-acetylfuran and 2-acetylthiophene." *Thermochimica Acta* 493.1 (2009): 76-79.
- 59 Lomba L., et al. "Thermophysical study of the furan family." *Thermochimica Acta* 617 (2015): 54-64.
- 60 Roux María Victoria, et al. "Thermochemical study of arenecarboxylic acids." *Arkivoc* 9 (2005): 364-374.
- 61 Guo Yuhong, et al. "Measurement and correlation of solubility and dissolution thermodynamic properties of furan-2-carboxylic acid in pure and binary solvents." *Journal of Chemical & Engineering Data* 59.4 (2014): 1326-1333.
- 62 Собечко І., та ін. "Термодинаміка розчинів 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в органічних розчинниках." *Вісник Львівського університету. Сер.: Хімічна* 55 (2) (2014): 372-379.
- 63 Собечко И. "Растворимость и характеристики растворения 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида, 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбоновой и 3-[5-(2-нитрофенил)-фуран-2-]пропеновой кислот в органических растворителях." *Вопросы химии и химической технологии*. 5.6 (2014): 98

-
- 64 Четвержук Я. А., та ін. "Термодинаміка розчинів 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в органічних розчинниках." *Вісник Національного університету Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування* 787 (2014): 42-47.
- 65 Четвержук Я. А., та ін. "Термодинамічні властивості насичених розчинів 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду в органічних розчинниках." *Вопросы химии и химической технологии* 1 (2016): 35-39.
- 66 Четвержук Я. А., та ін. "Термодинаміка розчинів 2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенаміду та його похідних у пропан-2-олі." *Вісник Національного університету Львівська політехніка. Хімія, технологія речовин та їх застосування* 841 (2016): 43-47.
- 67 Маршалек А., та ін. "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* 57 (2) (2016): 387-394.
- 68 Маршалек А.С., І.Б. Собечко, та ін. "Термодинамічні властивості розчинності нітрофенільних похідних фурил-2-оксиму в етилацетаті." *Вопросы химии и химической технологии. №1* (2017): 18-22
- 69 Попов, Л. М. *Термометрия и калориметрия*. Изд-во МГУ, 1954.
- 70 Rossini, Frederick Dominic, and Henry Alistair Skinner. *Experimental thermochemistry*, 1956.
- 71 Скуратов С.М., В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. *Термохимия*. М.: Изд-во МГУ, 1964
- 72 Свидетельство на стандартный образец "Бензойная кислота К-1" по стандартному реестру мер и измерительных приборов СССР / Раздел "Стандартные образцы" - М.: Изд-во стандартов, 1978. - 60 с.
- 73 Александров Ю.И. "Новое значение энергии сгорания бензойной кислоты." *Тезисы докладов III Всес. конф. по термодин. орг. соед.* - Горький. – (1982): 3-4

-
- 74 Корнилов А.Н., О.Л. Лебедев, С.М. Скуратов. "Стандартная теплота образования органических соединений." *Ж. физ. хим.* 38.11.(1964):2013-2018.
- 75 Knudsen, Martin. "The law of the molecular flow and viscosity of gases moving through tubes." *Ann. Phys* 28.1 (1909): 75-130.
- 76 Knudsen, Martin. "Die molekularströmung der gase durch offnungen und die effusion." *Annalen der Physik* 333.5 (1909): 999-1016.
- 77 Knudsen, M. "Effusion and the molecular flow of gases through openings." *Ann. Phys* 29.179 (1909): 179-193.
- 78 Несмеянов А. Н. *Давление пара химических элементов*. Изд-во Академии наук СССР, 1961.
- 79 Голубцов И.В. "Эффузионный метод Кнудсена: конструкция экспериментальной установки." *Современные проблемы физической химии*. М.: Изд-во МГУ. Вып. 6. (1972): 343-399.
- 80 Голубцов И.В., Дронин А.А. "Оптимизация эффузионной камеры для термодинамического эксперимента." *Химическая термодинамика: экспериментальные исследования*. - М.: Изд-во МГУ. (1984): 296-315.
- 81 Da Silva, Manuel AV Ribeiro, and Manuel JS Monte. "The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus." *Thermochimica Acta* 171 (1990): 169-183.
- 82 Лебедев, Юрий Александрович, Евгений Александрович Мирошниченко. *Термохимия парообразования органических веществ: Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара*. Наука, 1981.
- 83 Баев А.К. "Химия газогетерогенных систем элементарноорганических соединений." *Минск: Изд-во Наука и техника*. (1987): 175
- 84 Приселков Ю.А., Сапожников Ю.А., Цепляева А.В., Карелин В.В. "Методика проведения эффузионных измерений." *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология*. Т. 3. №5. (1960): 447-451

-
- 85 Красулин, А. П., А. А. Козыро, Г. Я. Кабо. "Давление насыщенного пара мочевины в интервале температур 329–403 К." *Журн. прикл. химии* 6.1 (1987): 104-110.
- 86 Суворов, А. В. "Термодинамическая химия парообразного состояния." (1970).
- 87 Torres-Gómez, Luis Alfonso, Guadalupe Barreiro-Rodríguez, and Armando Galarza-Mondragón. "A new method for the measurement of enthalpies of sublimation using differential scanning calorimetry." *Thermochimica acta* 124 (1988): 229-233.
- 88 De Kruif, C. G. "The use of a simultaneous torsion and mass-loss effusion apparatus for determining vapour pressures and enthalpies of sublimation." *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems*. Springer Netherlands, 1984. 143-156.
- 89 Paulik, F., J. Paulik, and L Erdey. "Derivatography: A complex method in thermal analysis." *Talanta* 13.10 (1966): 1405-1430.
- 90 Уэндладт, У. *Термические методы анализа*. М.: Мир, 1978.
- 91 Yaws, Carl L. *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*. William Andrew, 2008.
- 92 Гаджиев С.Н., Губарева А.И., Петрушев А.Р. *Поправка Уошберна для кремнийорганических соединений*. Кемерово, 1981.
- 93 Глушко, В. П.. *Термические константы веществ (В, Al, Ga, In, Tl)*. АН СССР, 1971.
- 94 Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Ю. Раєвський, Г. Мельник. "Термодинамічні характеристики етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата." *Вісник Національного Університету Львівська Політехніка. Серія хімії, технології речовин та їх застосування*. 812. (2015): 8-13.
- 95 Кос, Р., та ін. "Ентальпії утворення похідних етилових естерів 2-ціано-3-(5-арил-2-фурил) акрилової кислоти в твердому стані." *Вісник Львівського університету. Серія хімічна* 57.2. (2016): 395-400.

-
- 96 Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Л. Гошко. "Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти." *Вопросы химии и химической технологии* 2.111. (2017): 15-20.
- 97 Суворов А.В. "Термодинамическая химия парообразного состояния." *Л.: Химия.* (1970): 208
- 98 Лебедев Ю. А., Е. А. Мирошниченко. *Термохимия парообразования органических веществ: Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара.* Наука, 1981.
- 99 Несмеянов А. Н. *Давление пара химических элементов.* Изд-во Академии наук СССР, 1961.
- 100 Kennard, Earle H. *Kinetic theory of gases with an introduction to statistical mechanics.* (1938).
- 101 Лозгачев В.И. "О методике эффузии для измерения упругости пара" *Ж. физ. хим.* 37.4. (1963): 644-646.
- 102 Мурадов В.Г. "О влиянии коэффициента испарения и геометрии камеры Кнудсена на величину измеряемого давления." *Ж. физ. Хим* 41.12. (1967): 2353-2355.
- 103 Ожегов П.И. "К вопросу о применении эмпирических выражений для обработки экспериментальных данных эффузионных измерений." *Ж. физ. хим* 47.10. (1973): 1837-1838
- 104 Pound, G. M. "Selected values of evaporation and condensation coefficients for simple substances." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1.1 (1972): 135-146.
- 105 Somorjai G.A. "Mechanism of sublimation. Structural and chemical rearrangements at the vaporizing surface control." *Science* 162. (1968): 755-760
- 106 De Kruif, C. G. "The use of a simultaneous torsion and mass-loss effusion apparatus for determining vapour pressures and enthalpies of sublimation." *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems.* Springer Netherlands, 1984. 143-156.

-
- 107 Carson, A. S. "The Measurement of Vapour Pressure." *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems*. Springer Netherlands, 1984. 127-141.
- 108 Кочубей В.В., Собечко И.Б., Величковская Н.И., и др. "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.
- 109 Собечко, И. Б., та ін. "Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот." *Журнал физической химии* 88.12 (2014): 1885-1885.
- 110 Львов Б. В. *Терморазложение твердых и жидких веществ*. (2006).
- 111 Собечко, И. Б., та ін. "Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях." *Вопросы химии и хим. Технологии* 4 (2013): 12-19.
- 112 Chickos, James S., and William E. Acree Jr. "Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds" *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 32.2 (2003): 519-878.
- 113 Chemistry Web-book [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov>
- 114 Васильев И. А., В. М. Петров. *Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: Справочник*. Химия, 1984.
- 115 Pedley, John Brian. *Thermochemical data of organic compounds*. Springer Science & Business Media, 2012.
- 116 Р.В. Кос, И.Б. Собечко, Ю.І. Горак, та ін. "Энтальпия растворения и смешения этилового эфира 2-циано-3-[5-(4-метилфенил)-2-фуран] акриловой кислоты в органических растворителях." *Вопросы химии и химической технологии* 3.101. (2015): 19-26.
- 117 R. V. Kos, I. B. Sobechko, V. V. Kochubey, et all. "Solubility of ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(4-methylphenyl)-2-furan] acrylic acid in organic solvents." *Вісник*

Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування № 841. (2016): 14–19.

118 Р. В. Кос, І. Б. Собечко, В. П. Новіков та ін. "Ентальпійно-ентропійні характеристики розчинення та змішування нітропохідних етилового естеру 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти у етилацетаті." *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка. Сер. Хімія* 23. (2016): 30–34.

119 Смирнова Н. А. *Молекулярные теории растворов*. Химия: Ленинград, 1987

120 Barclay, I. M., and J. A. V. Butler. "The entropy of solution." *Transactions of the Faraday Society* 34 (1938): 1445-1454.

121 Баранников, В. П., Гусейнов С.С. "Термодинамические функции сольватации 1, 4-диоксана в различных растворителях." *Журнал физической химии* 88.2 (2014): 269.

122 Oweimreen, G. A. "Enthalpy-Entropy Compensation and Solubility Parameters for Solutions of Nonmesomorphic Solutes in the Smectic-A, Nematic and Isotropic Phases of the Liquid Crystal p-n-octyl-p'-cyanobiphenyl." *Journal of solution chemistry* 40.1 (2011): 79-92.

123 Piña, M. Nieves, et al. "Critical solvent thermodynamic effect on molecular recognition: The case of the complex formation of carboxylates and ammonium-squaramido based receptors." *Thermochimica acta* 569 (2013): 104-111.

124 Liu, Guoyu, et al. "Thermodynamic properties of micellization of Sulfobetaine-type Zwitterionic Gemini Surfactants in aqueous solutions—A free energy perturbation study." *Journal of colloid and interface science* 375.1 (2012): 148-153.

125 Santos, Rui C., João P. Leal, and José A. Martinho Simões. "Additivity methods for prediction of thermochemical properties. The Laidler method revisited. 2. Hydrocarbons including substituted cyclic compounds." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41.12 (2009): 1356-1373.

-
126. Benson, Sidney W., and Jerry H. Buss. "Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties." *The Journal of Chemical Physics* 29.3 (1958): 546-572.
- 127 Киреев В. А. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. Химия, 1975.
- 128 Лебедев Ю. А. Е. А. Мирошниченко. *Термохимия парообразования органических веществ: Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара*. Наука, 1981.
- 129 Бенсон, С. "Термохимическая кинетика/Пер. с англ. под ред. Ениколопяна Н." (1971).
- 130 R. Kos, I. Sobechko, Yu. Horak, V. Sergeev, V. Dibrivnyi. "Thermodynamic characteristics of ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoate derivatives." *Modern Organic Chemistry Research* 2.2.(2017) 74-80. – DOI:10.22606/mocr.2017.22006
- 131 Verevkin, Sergey P. "Thermochemical properties of branched alkylsubstituted benzenes." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 30.8 (1998): 1029-1040.

ДОДАТКИ

Додаток А. Список опублікованих робіт за темою дисертації

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Ю. Раєвський, Г. Мельник. Термодинамічні характеристики етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – Вип. 812. – с. 8-13.
2. Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак, В. Сергеев, Ю. Раєвський, Г. Мельник. Энтальпия растворения и смешения этилового эфира 2-циано-3-[5-(4-метилфенил)-2-фуран] акриловой кислоты в органических растворителях // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – Вип. 3. – Т. 101. – с. 19-26.
3. Р. Кос, І. Собечко, Ю. Горак, В. Дібрівний, В. Сергеев, Ю. Павловський. Ентальпії утворення похідних етилових естерів 2-ціано-3-(5-арил-2-фурил)акрилової кислоти у твердому стані // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57. – Ч. 2. – с. 395–400.
4. R.V. Kos, I.B. Sobechko, V.V. Kochubey, A.R. Vahula, V.V.Sergeev. Solubility of ethyl ester of 2-cyano-3- [5-(4-methylphenyl)-2-furan] acrylic acid in organic solvents // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841.– с.14-20.
5. Р. В. Кос, І. Б. Собечко, В. П. Новіков, В. В. Сергеев. Ентальпійно-ентропійні характеристики розчинення та змішування нітропохідних етилового естеру 2-ціано-[3-(4- феніл)-2-фуран] акрилової кислоти у етилацетаті // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер.: хімія –2016– №23.– с. 30-34.
6. Р.В. Кос, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак, В.В. Сергеев, Л.В. Гошко. Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти // Вопросы химии и химической технологии. – 2017. – Вип. 2. – Т. 111. – с. 15-20.
7. R. Kos, I. Sobechko, Yu. Horak, V. Sergeev, V. Dibrivnyi. Thermodynamic characteristics of ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoate derivatives // Modern Organic Chemistry Research. – 2017. – Vol. 2. – Num. 2. – pp. 74-80. – DOI:10.22606/mocr.2017.22006

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. I. Sobechko, Yu. Van-Chin-Syan, Yu. Gorak, V. Turitsa, R. Kos. Thermodynamic parameters of dissolution isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-carbaldehydes in organic solvents // XIX International conference on chemical thermodynamics – Червень 24-28 2013 – Москва, Росія – с. 341.
2. И. Собечко, Н. Величковская, Р. Кос, А. Маршалек, Я. Четвержук, Ю. Ван-Чин-Сян. Термодинамические характеристики растворения функциональных производных фурана в органических растворителях // XIV Російська конференція Термофізичні властивості речовини – Жовтень 15- 17 2014 – Казань, Росія – с. 250-252.
3. Р. Кос, І. Собечко, М. Обушак, В. Сергеев. Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат та його термодинамічні характеристики // VII Міжнародна науково-технічна конференція "Хімія та сучасні технології" – Квітень 27-29 2015 – Дніпропетровськ, Україна – с. 33.
4. Я. Четвержук, А. Маршалек, Р. Кос, В. Сергеев., Б. Гайдук. Ентальпії сублімації похідних фурану // XV Міжнародна конференція "Львівські хімічні читання" – Травень 24-27 2015 – Львів, Україна – с. 177.
5. A. Marshalek, R. Kos, Ya. Chetverzhuk, Yu. Horak, I. Sobechko. Sublimation enthalpies of furan derivatives // XX International conference on chemical thermodynamics – Червень 22-26 2015 – Нижній Новгород, Росія – с. 145.
6. Р. Кос, І. Собечко, М. Обушак, В. Сергеев. Термодинамічні характеристики етилового естеру 2-ціано-3-(4-нітрофеніл)-2-фурил-акрилової кислоти // II Міжнародна наукова конференція "Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин" – Листопад 5-7 2015 – Львів, Україна – с. 65.
7. Р. Кос, Я. Четвержук, А. Маршалек, А. Вахула. Термодинамічні параметри розчинення арилфуранових похідних в ацетонітрилі // VII Міжнародна науково-технічна конференція "Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості" – Травень 16-21 2016 – Львів, Україна – с. 168.
8. R. Kos, V. Syva. Thermochemistry of ethyl ester of [2-cyano]3-(4-phenyl)furan acrylic acid // Міжнародна науково-практична конференція "Медичні та

фармацевтичні науки: історія, сучасний стан та перспективи досліджень" – Жовтень 21-22 2016 – Одеса, Україна – с. 16-18.

9. Р. Кос, Я. Четвержук, Ю. Горак, І. Собечко, В. Сергеев. Ентальпії сублімації похідних 2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропенової кислоти // XVI Міжнародна конференція "Львівські хімічні читання" – Травень 28–31 2017 – Львів, Україна – с. ф 30.

Додаток Б. Калориметричне дослідження

Таблиця Б.1

Результати дослідів з визначення енергетичного еквіваленту калориметра

$m_{б.к.}, \text{Г}$	$\Delta T, \text{К}$	$q_H, \text{Дж}$	$q_{HNO_3}, \text{Дж}$	$q_c, \text{Дж}$	$W, \text{Дж/К}$	$m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$
0,283660	0,5115	91,372	7,67	17,056	15308,8	99,99
0,266535	0,4655	82,602	7,67	17,384	15290,9	99,98
0,289230	0,5048	87,95	8,26	12,136	15311,8	100,01
0,277325	0,4831	79,68	9,15	23,944	15308,8	100,00
0,286340	0,4998	81,27	7,08	21,33	15279,3	100,01
0,287260	0,5025	120,771	7,67	24,764	15317,3	99,99
0,294990	0,5137	73,58	8,26	21,16	15297,5	99,99
0,27984	0,4930	159,78	9,74	25,75	15284,4	99,98
0,289505	0,5098	92,91	8,56	23,12	15299,8	100,01

$$W_{\text{сер}} = 15300,0 \pm 11 \text{ Дж/К}$$

Таблиця Б.2

Результати калориметричного визначення енергії згорання

Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, I тв.

Зразок №	$m, \text{Г}$	$\Delta T, \text{В}$	q_H	q_{HNO_3}	q_c	$-\Delta_b U^{298}, \text{Дж} \cdot \text{Г}^{-1}$	$m^{\text{експ}}/m^{\text{розра}}$
			Дж				
1	0,35790	0,60428	102,0	14,4	16,7	25553	1,0001
	0,29219	0,49359	112,8	13,6	30,2	25517	0,9990
	0,29703	0,50070	74,2	14,2	26,2	25580	1,0000
2	0,29211	0,49209	97,2	13,0	32,0	25522	1,0000
	0,29484	0,49782	103,3	14,2	32,5	25545	0,9998
	0,29739	0,50340	108,1	14,6	32,8	25599	0,9999
$-\Delta_b U_{\text{сер}}^{298} = 25553 \pm 29$							
Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, II тв.							
1	0,29137	0,56740	89,1	11,8	26,2	29538	0,9957
	0,29343	0,56931	71,8	7,1	29,4	29515	0,9955
	0,29638	0,57713	93,6	8,3	23,6	29528	0,9950
2	0,29435	0,57230	88,0	8,4	32,4	29530	0,9945
	0,28966	0,56426	90,3	6,2	20,0	29540	0,9960
	0,29006	0,56331	75,6	7,5	25,3	29514	0,9952
	0,29865	0,58046	81,3	9,6	27,6	29525	0,9954
$-\Delta_b U_{\text{сер}}^{298} = 29527 \pm 10$							

Продовження таблиці Б.2

Зразок №	m , г	ΔT , В	q_H	q_{HNO_3}	q_c	$-\Delta_b U^{298}$, Дж·г ⁻¹	$m^{експ}/m^{розн}$
			Дж				
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, III тв.							
1	0,29570	0,58978	75,3	16,2	36,1	30329	1,0000
	0,28961	0,57877	88,1	14,8	28,0	30317	0,9994
	0,29854	0,59654	91,2	15,6	30,1	30315	0,9990
	0,29457	0,58699	69,7	11,8	23,5	30291	0,9994
2	0,29123	0,58127	74,5	14,8	21,5	30304	0,9985
	0,29456	0,58852	90,4	15,9	25,8	30295	0,9999
	0,29139	0,58110	70,3	14,2	18,7	30286	0,9989
$-\Delta_b U_{сер}^{298} = 30305,3 \pm 9,5$							
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, IV тв.							
1	0,29547	0,48263	68,7	16,2	40,5	24841	0,9970
	0,28868	0,47319	77,9	9,4	26,4	24868	0,9963
	0,29483	0,48159	75,4	10,6	37,9	24829	0,9978
2	0,29127	0,47789	101,6	9,4	34,9	24841	0,9996
	0,29186	0,47651	72,8	8,3	35,1	24827	1,0002
	0,29720	0,48737	73,2	11,2	44	24859	0,9962
$-\Delta_b U_{сер}^{298} = 24844 \pm 15$							
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, V тв.							
1	0,29498	0,48009	60,4	13,6	25,9	24738	0,9958
1	0,28954	0,47231	72,9	9,4	27,4	24768	0,9970
	0,29712	0,48444	55,0	8,9	15,3	24782	0,9997
2	0,29130	0,47627	91,0	13,6	23,8	24737	0,9978
	0,32090	0,52161	68,0	13,6	34,8	24723	0,9979
	0,29198	0,47700	84,3	14,6	30,5	24761	0,9994
2	0,30105	0,49123	74,6	15,3	21,9	24739	0,9990
$-\Delta_b U_{сер}^{298} = 24750 \pm 13$							
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VI тв.							
1	0,29934	0,48831	108,1	13,3	24,3	24634	0,9972
	0,29838	0,48423	65,6	12,3	31,2	24673	0,9982
	0,28648	0,46473	52,5	11,2	28,9	24699	0,9912
2	0,27941	0,45521	88,9	13,6	33,5	24680	0,9987
	0,28967	0,47097	91,2	13,6	30,3	24619	0,9989
	0,31193	0,50625	70,2	14,8	25,6	24641	0,9949
$-\Delta_b U_{сер}^{298} = 24658 \pm 28$							

Закінчення таблиці Б.2

Зразок №	m , г	ΔT , В	q_H	q_{HNO_3}	q_c	$-\Delta_b U^{298}$, Дж·г ⁻¹	$m^{експ}/m^{розн}$
			Дж				
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VII тв.							
1	0,28785	0,48716	80,9	11,2	28,5	25673	0,9935
	0,29072	0,49416	88,9	10,0	24,8	25751	0,9933
	0,29439	0,49926	91,2	14,3	35,6	25710	0,9992
	0,31747	0,53703	75,4	11,8	28,0	25694	0,9944
2	0,29863	0,50571	84,4	13,0	29,4	25681	0,9946
	0,29177	0,49432	89,1	11,2	42,8	25724	0,9986
	0,30993	0,52582	85,2	14,2	29,0	25730	0,9941
$-\Delta_b U_{сер}^{298} = 25709 \pm 18$							

Додаток В. Ефузійні дослідження

Таблиця В.1

Результати експериментального визначення ентальпії
сублімації бензойної кислоти

№	T, К	τ , с	$\Delta m \cdot 10^2$, г	p, Па
Мембрана № 1				
1	347,0	1818	4,810	15,220
2	350,4	1813	6,860	21,873
3	332,7	1813	1,435	4,459
4	332,5	1814	1,355	4,206
5	343,6	1837	4,530	14,116
6	346,0	1819	5,015	15,838
7	345,7	1830	4,460	13,994
8	348,0	1830	6,205	19,534
Мембрана № 2				
1	347,0	1818	5,095	15,641
2	350,4	1813	6,460	19,983
3	332,7	1813	1,565	4,717
4	332,5	1814	1,530	4,608
5	339,7	1840	1,955	5,867
6	343,6	1837	4,220	12,758
7	346,0	1819	4,920	15,074
8	345,7	1830	4,510	13,729
9	348,0	1830	5,855	17,882
Мембрана № 3				
1	347,0	1818	4,680	14,872
2	350,4	1813	5,865	18,780
3	332,7	1813	1,485	4,633
4	332,5	1814	1,455	4,536
5	339,7	1840	1,875	5,825
6	343,6	1837	4,565	14,286
7	346,0	1819	4,860	15,413
8	345,7	1830	4,450	14,022
9	348,0	1830	6,350	20,075

Результати експериментального визначення температурних залежностей тиску насиченої пари та ентальпій випаровування досліджуваних похідних фурану

Взірець	T, К	m, г	t, с	P _к , Па	P, Па
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноат, I					
Мембрана А					
1	327,5	0,00250	3630	0,305	1,440
	334,1	0,00490	3640	0,603	2,846
2	331,2	0,00360	3630	0,447	2,110
	335,2	0,00550	3650	0,681	3,214
Мембрана В					
1	327,5	0,00250	3630	0,301	1,448
	334,1	0,00500	3640	0,608	2,924
2	326,8	0,00210	3630	0,253	1,217
	331,2	0,00360	3630	0,436	2,227
	335,2	0,00560	3650	0,679	3,266
Мембрана С					
1	334,1	0,00480	3640	0,596	2,825
2	326,8	0,00210	3630	0,260	1,232
	331,2	0,00360	3640	0,441	2,090
Етиловий естер [2-ціано]3-(4-феніл)фуранакрилової кислоти, II					
Мембрана А					
1	361,1	0,00080	14420	0,00466	0,02201
	367,9	0,00200	14424	0,01176	0,05552
	377,5	0,00255	7223	0,03034	0,14319
	382,0	0,00705	10820	0,05632	0,26585
2	365,2	0,00120	14420	0,00703	0,03320
	370,1	0,00190	10821	0,01494	0,07051
	374,4	0,00285	10820	0,02254	0,10639
	380,0	0,00365	7219	0,04359	0,20575
Мембрана В					
1	361,1	0,00085	14420	0,00472	0,02268
	367,9	0,00215	14424	0,01204	0,05790
	377,5	0,00275	7223	0,03114	0,14981
	382,0	0,00750	10820	0,05704	0,27438
2	365,2	0,00140	14420	0,00781	0,03757
	370,1	0,00210	10821	0,01572	0,07561
	374,4	0,00310	10820	0,02334	0,11227
	380,0	0,00400	7219	0,04548	0,21874

Продовження таблиці В.2

Взірець	T, К	m, г	t, с	P _к , Па	P, Па
Мембрана С					
1	367,9	0,00185	14424	0,01088	0,05157
	377,5	0,00255	7223	0,03034	0,14379
	382,0	0,00680	10820	0,05433	0,25751
2	365,2	0,00115	14420	0,00657	0,03114
	370,1	0,00180	10821	0,01415	0,06708
	374,4	0,00275	10820	0,02175	0,10309
Етиловий естер [2-ціано]3-(4-(4-метилфеніл)фуранакрилової кислоти, III					
Мембрана А					
1	366,2	0,00115	18026	0,00526	0,02484
	372,0	0,00215	14425	0,01239	0,05849
	374,6	0,00290	14256	0,01697	0,08011
	382,5	0,00505	10821	0,03935	0,18572
2	367,8	0,00125	14429	0,00716	0,03381
	369,6	0,00165	14421	0,00948	0,04476
	376,8	0,00405	14434	0,02348	0,11083
Мембрана В					
1	366,2	0,00120	18026	0,00523	0,02515
	372,0	0,00235	14425	0,01290	0,06203
	374,6	0,00280	14256	0,01560	0,07504
	382,5	0,00525	10821	0,03894	0,18731
2	369,6	0,00160	14421	0,00875	0,04211
	372,8	0,00125	7219	0,01372	0,06600
	376,8	0,0039	14434	0,02153	0,10354
Мембрана С					
1	366,2	0,00120	18026	0,00549	0,02603
	374,6	0,00280	14256	0,01639	0,07768
2	367,8	0,00130	14429	0,00745	0,03531
	369,6	0,00150	14421	0,00862	0,04086
	372,8	0,00115	7219	0,01326	0,06285
	376,8	0,00405	14434	0,02348	0,11130
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, IV					
Мембрана А					
1	404,1	0,00120	14422	0,00684	0,03230
	418,6	0,00110	3618	0,02545	0,12013
	422,1	0,00135	3617	0,03137	0,14809
2	405,2	0,00090	10819	0,00685	0,03234
	414,4	0,00160	7220	0,01846	0,08712
	417,7	0,00045	1822	0,02065	0,09748

Продовження таблиці В.2

Взірець	T, К	m, г	t, с	P _к , Па	P, Па
2	421,0	0,00145	3628	0,03355	0,15837
Мембрана В					
1	402,5	0,00055	9020	0,00476	0,02292
	404,1	0,00120	14422	0,00651	0,03134
	422,1	0,00155	3617	0,03429	0,16496
2	405,2	0,00090	10819	0,00652	0,03137
	414,4	0,00160	7220	0,01757	0,08452
	421,0	0,00145	3628	0,03194	0,15364
Мембрана С					
1	404,1	0,00105	14422	0,00599	0,02839
	414,7	0,00075	3624	0,01724	0,08174
	418,6	0,00095	3618	0,02198	0,10419
	422,1	0,00145	3617	0,03370	0,15974
2	405,2	0,00090	10819	0,00685	0,03248
	414,4	0,00160	7220	0,01846	0,08749
	417,7	0,00050	1822	0,02295	0,10877
	421,0	0,00140	3628	0,03240	0,153559
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, V					
Мембрана А					
1	430,2	0,00190	12643	0,01275	0,06020
	435,9	0,00095	3652	0,02222	0,10489
2	434,6	0,00155	7248	0,01824	0,08610
	439,5	0,00130	3650	0,03055	0,14420
	442,7	0,00165	3635	0,03908	0,18445
Мембрана В					
1	435,9	0,00090	3652	0,02004	0,09640
	445,2	0,00230	3648	0,05182	0,24924
	448,4	0,00285	3641	0,06456	0,31055
2	430,9	0,00205	10847	0,01528	0,07350
	434,6	0,00170	7248	0,01905	0,09161
	442,7	0,00175	3635	0,03946	0,18979
Мембрана С					
1	430,2	0,00210	12643	0,01410	0,06682
	445,2	0,00220	3648	0,05206	0,24679
	448,4	0,00290	3641	0,06901	0,32710
2	430,9	0,00180	10847	0,01409	0,06681
	439,5	0,00135	3650	0,03173	0,15038
	442,7	0,00170	3635	0,04026	0,19084

Продовження таблиці В.2

Взірець	T, К	m, г	t, с	P _к , Па	P, Па
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VI					
Мембрана А					
1	430,4	0,00030	7244	0,00352	0,01708
	446,7	0,00175	7233	0,02092	0,09876
	452,4	0,00160	3648	0,03817	0,18016
2	435,4	0,00070	10836	0,00551	0,02603
	438,7	0,00085	7230	0,01007	0,04756
	443,5	0,00115	7247	0,01367	0,06454
	449,8	0,00265	7262	0,03167	0,14946
Мембрана В					
1	430,4	0,00035	7244	0,00390	0,01878
	446,7	0,00190	7233	0,02163	0,10402
	452,4	0,00160	3648	0,03634	0,17478
2	438,7	0,00090	7230	0,01016	0,04885
	443,5	0,00130	7247	0,01471	0,07078
	449,8	0,00265	7262	0,03015	0,14500
Мембрана С					
1	430,4	0,00030	7244	0,00351	0,01666
	446,7	0,00205	7233	0,02451	0,11618
	452,4	0,00170	3648	0,04056	0,19223
2	435,4	0,00070	10836	0,00551	0,02614
	438,7	0,00085	7230	0,01007	0,04776
	443,5	0,00130	7247	0,01546	0,07327
Етиловий естер [2-ціано]3-(4-(4-метил-3-нітрофеніл)фуран акрилової кислоти, VII					
Мембрана А					
1	406,1	0,00135	14422	0,00755	0,03570
	412,4	0,00130	7228	0,01462	0,06900
	415,2	0,00080	3619	0,01803	0,08510
2	399,6	0,00075	14421	0,00416	0,01964
	407,6	0,00180	14419	0,01009	0,04762
	415,7	0,00170	7229	0,01919	0,09059
Мембрана В					
1	406,1	0,00140	14422	0,00745	0,03585
	408,2	0,00045	3619	0,00957	0,04605
	412,4	0,00140	7228	0,01499	0,07209
2	399,6	0,00080	14421	0,00423	0,02033
	402,8	0,00080	10842	0,00564	0,02714
	407,6	0,00180	14419	0,00960	0,04619

Закінчення таблиці В.2

Взірець	T, К	m, г	t, с	P _к , Па	P, Па
Мембрана С					
1	406,1	0,00145	14422	0,00811	0,03844
	408,2	0,00045	3619	0,01006	0,04766
	415,2	0,00080	3619	0,01803	0,08546
2	399,6	0,00080	14421	0,00444	0,02104
	402,8	0,00075	10842	0,00556	0,02634
	407,6	0,00185	14419	0,01037	0,04915
	415,7	0,00175	7229	0,01976	0,09364

Додаток Г. Термогравіметричні визначення

Таблиця Г.1

Термодинамічні параметри процесу випаровування етилових естерів
фуранакрилової кислоти

Взірець	Температурний інтервал, К	$\sum \Delta m' \cdot 10^3$, г	A	-B, К	$\Delta_{\text{vap}}H$, кДж/моль
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, I тв.					
1	368,8-402,4	5,92	21,11	8620	74,70
2	368,8-395,6	3,37	21,49	8796	76,16
Середнє значення 75,43±1,5					
Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, II тв.					
1	431,9-502,2	6,31	18,92	9935	85,85
2	425,9-495,1	3,03	18,53	10009	86,47
Середнє значення 86,1±1,3					
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, III тв.					
1	422,1-455,7	0,77	20,40	10516	90,65
2	456,4-500,2	6,35	19,89	10316	88,71
2	456,5-484,5	3,34	20,08	10282	88,99
Середнє значення 89,45±2,6					
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, IV тв.					
1	456,8-508,7	1,79	15,94	8801	76,80
2	458,5-502,4	2,34	15,77	8833	77,07
Середнє значення 76,94±0,60					
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, V тв.					
1	510,0-536,8	1,47	14,17	8789	77,1
2	509,1-534,0	0,62	14,55	9181	80,4
Середнє значення 78,8±6,9					
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VI тв.					
1	535,2-562,2	1,01	15,75	10219	89,3
2	565,1-594,0	2,94	16,62	10384	90,7
Середнє значення 90,0±3,0					

Закінчення таблиці Г.1

Взірець	Температурний інтервал, К	$\sum \Delta m' \cdot 10^3$, г	A	-B, К	$\Delta_{\text{vap}}H$, кДж/моль
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VII тв.					
1	496,7–529,0	2,91	15,30	8881	77,4
2	493,4–521,0	3,00	16,53	9089	79,1
Середнє значення 78,2±5,2					

Таблиця Г.2

Ентальпії плавлення етилових естерів фуранакрилової кислоти

Взірець	m_0 , г	Δm_{vap} , г	S, К·с	q_{vap} , Дж	$\Delta_{\text{fus}}H$, кДж/моль
Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, I тв.					
M = 191,186 г/моль; $T_{\text{fus}} = 364.7 \pm 0,5$ К; K = Дж/К·с					
1	0,2027	0,0105	800,2	4,13	20,1
2	0,1998	0,0101	742,6	3,99	18,7
Середнє значення 19,4±1,5					
Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, II тв.					
M = 267,284 г/моль; $T_{\text{fus}} = 391,5 \pm 1,0$ К; K = 0.03425 Дж/К·с					
1	0,2005	–	768,1	–	35,08
2	0,2019	0,0005	758,8	0,1465	34,22
Середнє значення 34,6 ± 1,8					
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, III тв.					
M = 281,311 г/моль; $T_{\text{fus}} = 387,7 \pm 1,0$ К; K = 0.03388 Дж/К·с					
1	0,2013	0,0002	584,0	0,0645	27,55
2	0,2002	–	549,5	–	26,16
Середнє значення 26,85 ± 3,0					
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, IV тв.					
M = 312,281 г/моль; $T_{\text{fus}} = 437,0 \pm 1,0$ К; K = 0.03939 Дж/К·с					
1	0,2010	0,00004	574,3	0,00874	35,13
2	0,1803	0,00001	509,0	0,00232	34,72
Середнє значення 34,93 ± 0,86					
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, V тв.					
M = 312,281 г/моль; $T_{\text{fus}} = 487,3 \pm 1,5$ К; K = 0.04637 Дж/К·с					
1	0,1999	0,00250	802,1	0,63098	57,1
2	0,1976	0,00134	832,2	0,33932	60,4
Середнє значення: 58,7 ± 7,3					

Продовження таблиці Г.2

Взірець	m_0 , г	$\Delta m_{\text{вар}}$, г	S, К·с	$q_{\text{вар}}$, Дж	$\Delta_{\text{fus}}H$, кДж/моль
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VI тв.					
M = 312,281 г/моль; $T_{\text{fus}} = 523,8 \pm 1,5\text{K}$; K = 0.05230 Дж/К·с					
1	0,1986	0,00184	930,7	0,53022	75,7
2	0,1740	0,00151	833,2	0,43457	77,4
Середнє значення $76,6 \pm 3,4$					
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VII тв.					
M = 326,308 г/моль; $T_{\text{fus}} = 427,2 \pm 1,0\text{K}$; K = 0.03819 Дж/К·с					
1	0,2001	–	658,1	–	41,00
2	0,1363	–	446,1	–	40,77
Середнє значення: $40,88 \pm 0,62$					

Додаток Г. Розчинення досліджуваних сполук

Таблиця Г.1

Температурна залежність розчинності

Етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, I тв.

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
Ацетон							
252,0	0,4541	0,0388	0,0253	277,5	0,4923	0,0976	0,0568
	0,5050	0,0421	0,0247		0,5006	0,1024	0,0585
258,1	0,4393	0,0412	0,0277	277,7	0,3900	0,805	0,0590
	0,5218	0,0473	0,0268		0,4897	0,0998	0,0583
	0,4942	0,0479	0,0286		0,4923	0,1007	0,0585
258,5	0,4255	0,0466	0,0322	279,5	0,3944	0,0779	0,0566
	0,4482	0,0494	0,0324		0,4279	0,0842	0,0564
	0,6072	0,0665	0,0322	282,5	0,2791	0,0623	0,0635
261,0	0,4217	0,0422	0,0295		0,3985	0,0903	0,0644
	0,4650	0,0462	0,0293	0,5331	0,1192	0,0636	
264,0	0,4686	0,0482	0,0303	290,0	0,2865	0,0856	0,0832
	0,3319	0,0353	0,0313		0,5394	0,1643	0,0847
	0,4438	0,0472	0,0313		0,5669	0,1727	0,0847
267,5	0,4409	0,0589	0,0390	290,5	0,2665	0,0893	0,0924
	0,4475	0,0593	0,0387		0,4129	0,1359	0,0909
274,0	0,4314	0,0601	0,0406		0,4918	0,1662	0,0931
	0,4089	0,0621	0,0441	294,0	0,4392	0,1626	0,1011
277,0	0,4395	0,0650	0,0430		0,4672	0,1837	0,1067
	0,1410	0,0280	0,0569	301,0	0,5306	0,2119	0,1082
	0,3041	0,0604	0,0569		0,4569	0,1473	0,0892
277,4	0,4074	0,0773	0,0545		0,4734	0,1676	0,0971
	0,4012	0,0782	0,0559	305,6	0,3459	0,1403	0,1097
	0,5653	0,1081	0,0549		0,4018	0,1578	0,1066
277,5	0,3935	0,0796	0,0579		0,4671	0,1910	0,1105

Продовження таблиці Г.1

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
Ацетонітрил							
265,0	0,3339	0,0319	0,0201	298,0	0,2738	0,1215	0,0870
	0,3998	0,0378	0,0199		0,3175	0,1432	0,0883
	0,5056	0,0510	0,0212		0,3254	0,1446	0,0871
268,1	0,4311	0,0416	0,0203	299,0	0,3614	0,1610	0,0873
	0,4471	0,0451	0,0212		0,3453	0,1612	0,0911
	0,8453	0,0865	0,0215		0,3574	0,1654	0,0904
279,0	0,4211	0,0665	0,0328	299,6	0,3433	0,1624	0,0922
	0,4057	0,0665	0,0340		0,3404	0,1668	0,0952
	0,4299	0,0694	0,0335		0,3572	0,1720	0,0937
294,7	0,4325	0,0709	0,0340	300,5	0,3316	0,1670	0,0976
	0,3216	0,1176	0,0728		0,3538	0,1796	0,0983
	0,3673	0,1333	0,0723	302,5	0,3200	0,1810	0,1083
295,5	0,3037	0,1150	0,0752		0,3317	0,1872	0,1081
	0,3050	0,1155	0,0752		0,3488	0,1967	0,1080
	0,3175	0,1192	0,0746	304,4	0,1344	0,0826	0,1166
297,0	0,3557	0,1456	0,0808		0,3218	0,2003	0,1179
	0,3669	0,1494	0,0804		0,3604	0,2280	0,1196
Бензол							
277,0	0,5441	0,0436	0,0317	302,2	0,4401	0,1307	0,1082
	0,6229	0,0504	0,0320	304,0	0,2741	0,0920	0,1206
	0,6456	0,0519	0,0318		0,4367	0,1463	0,1204
293,1	0,3928	0,0665	0,0647		0,5210	0,1721	0,1189
	0,3879	0,0684	0,0672	305,0	0,3847	0,1371	0,1271
	0,5692	0,1002	0,0671		0,3895	0,1412	0,1290
293,4	0,3885	0,0719	0,0703		0,4097	0,1472	0,1280
	0,3986	0,0740	0,0705	305,5	0,3624	0,1315	0,1291
	0,4067	0,0755	0,0705		0,3883	0,14065	0,1289

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
298,5	0,3586	0,0885	0,0916	309,4	0,3264	0,13755	0,1469
	0,4389	0,1108	0,0935		0,4082	0,1722	0,1470
299,5	0,3113	0,0892	0,1048		0,4175	0,1768	0,1475
	0,4111	0,1082	0,0971	307,9	0,3451	0,139	0,1413
	0,4398	0,1163	0,0975		0,5376	0,21295	0,1393
302,2	0,4311	0,1271	0,1075		0,5448	0,2285	0,1463
Етилацетат							
296,1	0,2694	0,0608	0,0942	304,2	0,4540	0,1441	0,1276
	0,5136	0,1144	0,0931	305,5	0,3590	0,1190	0,1325
	0,5784	0,1287	0,0930		0,4304	0,1429	0,1327
297,0	0,4362	0,0996	0,0952		0,4405	0,1469	0,1332
	0,4499	0,1044	0,0966	306,6	0,3730	0,1312	0,1395
297,5	0,4127	0,0973	0,0980		0,4106	0,1442	0,1393
	0,4357	0,1033	0,0985		0,4586	0,1612	0,1394
	0,4459	0,1050	0,0979	306,9	0,4174	0,1483	0,1407
298,5	0,4319	0,1068	0,1023		0,4279	0,1504	0,1394
	0,4387	0,1099	0,1035		0,4337	0,1541	0,1407
298,9	0,4245	0,1075	0,1045	308,2	0,4008	0,1531	0,1497
	0,4342	0,1103	0,1048		0,3959	0,1552	0,1530
	0,4357	0,1115	0,1055		0,4088	0,1601	0,1529
300,5	0,4358	0,1206	0,1131	309,0	0,3827	0,1549	0,1572
	0,4443	0,1238	0,1138		0,3897	0,1570	0,1566
	0,4538	0,1242	0,1120		0,4038	0,1649	0,1584
301,1	0,3718	0,1036	0,1138	310,5	0,3765	0,1604	0,1641
	0,4432	0,1229	0,1133		0,3925	0,1682	0,1649
302,5	0,4245	0,1304	0,1240		0,4106	0,1757	0,1647
	0,5465	0,1550	0,1156	313,0	0,3744	0,1782	0,1799
	0,6280	0,1776	0,1153		0,3765	0,1796	0,1802

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
Ізопропанол							
278,2	0,7265	0,0044	0,0019	303,6	0,4473	0,0167	0,0116
	0,7761	0,0047	0,0019		0,4995	0,0193	0,0120
	0,9082	0,0055	0,0019		0,5338	0,0208	0,0121
279,5	0,5185	0,0043	0,0026	305,0	0,4334	0,0159	0,0114
	0,7170	0,0048	0,0021		0,4512	0,0167	0,0115
285,0	0,5620	0,0052	0,0029		0,7377	0,0326	0,0137
	0,5127	0,0054	0,0033	307,6	0,5149	0,0241	0,0145
288,1	0,4038	0,0049	0,0038		0,5036	0,0244	0,0150
	0,8210	0,0097	0,0037	0,5594	0,0271	0,0150	
	0,8475	0,0111	0,0041	307,7	0,7299	0,0368	0,0156
289,0	0,4209	0,0070	0,0052		0,9342	0,0471	0,0156
	0,5833	0,0097	0,0052	309,0	0,1621	0,0069	0,0132
291,0	0,1624	0,0027	0,0052		0,3236	0,0143	0,0137
	0,6377	0,0104	0,0051	0,4273	0,0193	0,0140	
297,6	0,3221	0,0066	0,0064	323,2	0,6746	0,0976	0,0435
	0,5050	0,0110	0,0068		0,7924	0,1141	0,0433
298,5	0,4343	0,0096	0,0069		0,9060	0,1314	0,0436
	0,6114	0,0145	0,0074	329,6	0,2278	0,0425	0,0554
300,0	0,4232	0,0136	0,0100		0,3511	0,0679	0,0573
Тетрагідрофуран							
273,0	0,3404	0,0575	0,0599	287,0	0,3539	0,1039	0,0997
	0,4655	0,0792	0,0603		0,4455	0,1298	0,0990
	0,5871	0,0990	0,0598	294,0	0,3274	0,1247	0,1256
277,1	0,3811	0,0706	0,0653		0,4688	0,1771	0,1247
	0,4391	0,0824	0,0661	294,3	0,1480	0,0599	0,1324
278,0	0,4212	0,0882	0,0732		0,2960	0,1178	0,1305
	0,4589	0,0954	0,0727	0,3099	0,1204	0,1278	
	0,4691	0,0978	0,0729	294,5	0,3872	0,14815	0,1261

Продовження таблиці Г.1

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
282,0	0,3977	0,0876	0,0767	294,5	0,3954	0,15305	0,1274
	0,4480	0,0991	0,0770		0,3991	0,15615	0,1286
	0,4729	0,1043	0,0768	297,5	0,3345	0,1481	0,1431
284,9	0,3096	0,0804	0,0892		0,3542	0,1589	0,1447
	0,4506	0,1147	0,0876	0,3842	0,1665	0,1405	
Етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти, II тв.							
Ацетонітрил							
277,6	0,7338	0,0201	0,4189	282,5	0,6261	0,0189	0,4603
	0,7738	0,0212	0,4181		0,3657	0,0113	0,4703
	0,7578	0,0209	0,4218	270,1	0,8175	0,0183	0,3426
279,8	0,8020	0,0231	0,4395		0,7667	0,0172	0,3424
	0,7558	0,0216	0,4361	0,7067	0,0158	0,3422	
	0,7667	0,0222	0,4418	272,5	0,7364	0,0173	0,3585
282,6	0,6355	0,0193	0,4643		0,8654	0,0203	0,3590
	0,4615	0,0143	0,4737	285,0	0,55335	0,01855	0,5123
	0,4046	0,0124	0,4685		0,51105	0,01705	0,5098
285,4	0,6007	0,0200	0,5088	274,0	0,5052	0,01685	0,5097
	0,4510	0,0150	0,5066		0,56465	0,01435	0,3888
	0,4637	0,0156	0,5124	0,4723	0,0120	0,3887	
288,0	0,5603	0,0203	0,5534	276,0	0,35815	0,0091	0,3887
	0,4572	0,0166	0,5546		0,5769	0,0151	0,4004
	0,4951	0,0176	0,5430	0,4533	0,0120	0,4033	
Етилацетат							
280,8	0,6422	0,0252	1,2746	283,0	0,6392	0,0283	1,4385
	0,5395	0,0210	1,2668		0,5023	0,0223	1,4425
	0,5900	0,0232	1,2797	0,5886	0,0261	1,4407	
281,7	0,5618	0,0234	1,3515	286,4	0,6561	0,0333	1,6431
	0,5476	0,0223	1,3247		0,5180	0,0264	1,6492
	0,6163	0,0253	1,3326	0,5128	0,0263	1,6595	
284,0	0,6453	0,0295	1,4821	289,5	0,6430	0,0362	1,8195
	0,5365	0,0241	1,4593		0,5238	0,0303	1,8683
	0,5594	0,0257	1,4891	0,4885	0,0274	1,8121	
279,5	0,6634	0,0251	1,2318	292,4	0,6370	0,0422	2,1346
	0,5069	0,0193	1,2395		0,5201	0,0339	2,1034
	0,6171	0,0235	1,2398	0,4845	0,0314	2,0884	
281,4	0,6782	0,0269	1,2907	296,7	0,6310	0,0482	2,4536
	0,5092	0,0200	1,2751		0,5151	0,0389	2,4289

T, K	m 1, g	m2, g	x2	T, K	m 1, g	m2, g	x2
	0,5098	0,0202	1,2863		0,4793	0,0366	2,4556
280,2	0,8028	0,0307	1,2449	299,2	0,6617	0,0561	2,7187
	0,8041	0,0306	1,2390		0,7134	0,0614	2,7588
Ізопропанол							
311,0	0,6871	0,0084	0,2725	324,0	0,5291	0,0133	0,5621
	0,7241	0,0089	0,2741		0,4946	0,0126	0,5695
	0,7920	0,0097	0,2732		0,4491	0,0117	0,5799
313,0	0,7268	0,0095	0,2930	325,5	0,5796	0,0167	0,6417
	0,7001	0,0095	0,3026		0,4440	0,0129	0,6466
	0,7562	0,0102	0,3009		0,4282	0,0124	0,6470
315,0	0,7622	0,0117	0,3440	327,0	0,6884	0,0227	0,7344
	0,7643	0,0118	0,3445		0,7142	0,0242	0,7546
	0,7117	0,0111	0,3495		0,7373	0,0241	0,7296
317,0	0,7355	0,0128	0,3883	329,4	0,7343	0,0286	0,8682
	0,7311	0,0126	0,3845		0,6978	0,0275	0,8767
	0,7311	0,0128	0,3906		0,7381	0,0289	0,8727
319,1	0,6761	0,0131	0,4321	306,1	0,7297	0,0067	0,2060
	0,7827	0,0151	0,4319		0,7597	0,0068	0,2009
	0,7437	0,0147	0,4410		0,7661	0,0071	0,2065
321,1	0,4675	0,0106	0,5049	308,0	1,4435	0,0150	0,2331
	0,4399	0,0100	0,5086		0,7293	0,0079	0,2414
	0,5369	0,0120	0,5000		0,8690	0,0092	0,2375
312,6	1,4604	0,0194	0,2970	310,2	1,3914	0,0161	0,2587
	1,4622	0,0195	0,2982		1,4120	0,0166	0,2629
Етиловий естеру 2-ціано-3-[4-(4-метилфеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, III тв.							
Ацетонітрил							
299,0	0,4589	0,0232	0,7324	314,5	0,4272	0,0426	1,4344
	0,4381	0,0223	0,7374		0,4350	0,0425	1,4074
	0,5618	0,0280	0,7221		0,5217	0,0511	1,4105
301,3	0,4247	0,0233	0,8020	315,4	0,3907	0,0392	1,4217
	0,4594	0,0253	0,7973		0,5676	0,0561	1,4429
	0,5686	0,0315	0,7959		0,5887	0,0586	1,4317
303,6	0,7822	0,0482	0,8410	316,7	0,4451	0,0468	1,5105
	0,4252	0,0271	0,8467		0,5409	0,0568	1,4967
	0,4380	0,028	0,8912		0,4471	0,0465	1,5111
308,5	0,4500	0,0318	1,0207	317,7	0,3521	0,0393	1,6025
	0,4816	0,0342	1,0259		0,4120	0,046	1,6031
	0,5448	0,0387	1,0256		0,4651	0,0521	1,6084
311,0	0,4477	0,0353	1,1373	318,4	0,3158	0,0368	1,6627
	0,4618	0,0361	1,1294		0,4192	0,0485	1,6719
	0,5410	0,0426	1,1376		0,4199	0,0486	1,6602

Продовження таблиці Г.1

T, K	m 1, g	m2, g	x2	T, K	m 1, g	m2, g	x2
313,5	0,4470	0,0400	1,2915	321,0	0,4112	0,0559	1,9432
	0,4578	0,0410	1,2905		0,4278	0,0579	1,9468
Бензол							
304,2	0,5035	0,0467	2,5132	315,5	0,3901	0,0781	5,2234
	0,5378	0,0500	2,5191		0,4494	0,0870	5,1014
	0,5835	0,0539	2,5029		0,5514	0,1094	5,2697
306,0	0,5020	0,0518	2,7689	317,4	0,4104	0,0927	6,0623
	0,5104	0,0523	2,7878		0,4262	0,0991	5,9013
	0,5926	0,0610	2,7809		0,5372	0,1248	6,0643
308,1	0,4486	0,0529	3,1043	319,7	0,3233	0,0930	7,1827
	0,4754	0,0547	3,1706		0,5346	0,1490	7,3994
	0,5092	0,0587	3,0958		0,5600	0,1572	7,2306
309,0	0,4809	0,0666	2,5132	321,6	0,4341	0,1264	7,4716
	0,4856	0,0670	3,7089		0,4510	0,1311	7,4833
	0,5789	0,0803	3,7058		0,4871	0,1416	7,4681
311,0	0,4913	0,0758	3,6895	323,7	0,3786	0,1240	8,3642
	0,5142	0,0793	4,1077		0,4330	0,1423	8,4072
	0,5278	0,0819	4,1332		0,5105	0,1687	8,3385
312,9	0,4546	0,0781	4,5561	326,0	0,3881	0,1413	9,1834
	0,4551	0,0835	4,8505		0,4482	0,1621	9,2568
	0,5787	0,1004	4,5983	315,2	0,4549	0,0878	5,0896
Етилацетат							
303,5	0,5227	0,0341	2,0002	312,5	0,4995	0,0452	2,7560
	0,5311	0,0347	2,0079		0,6298	0,0566	2,7270
306,5	0,2385	0,017	2,1612	314,4	0,4764	0,0469	2,9911
	0,5515	0,0389	2,1832		0,4870	0,0477	2,9791
	0,5553	0,0398	2,1953		0,4987	0,0485	2,9591
308,5	0,3653	0,0282	2,4136	316,4	0,5207	0,0507	2,9586
	0,4907	0,0387	2,3645		0,6009	0,0594	3,0028
	0,5689	0,0442	2,3753		0,4622	0,0500	3,2360
310,5	0,5040	0,0427	2,5876	317,5	0,5090	0,0540	3,2188
	0,5116	0,0423	2,5271		0,6073	0,0648	3,2799
	0,6222	0,0519	2,4136	0,5023	0,0561	3,3765	
311,3	0,5002	0,0437	2,6632	320,0	0,5077	0,0569	3,3940
	0,5133	0,0448	2,6637		0,5857	0,0653	3,3824
	0,6221	0,0543	2,6634	0,4741	0,0592	3,7612	

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
Ізопропанол							
316,0	0,4719	0,0071	0,3303	321,5	0,4381	0,0087	0,4312
	0,4782	0,0078	0,3204		0,4439	0,0090	0,4248
	0,5383	0,0083	0,3472		0,5598	0,0113	0,4294
316,4	0,4125	0,0067	0,3522	322,5	0,4437	0,0094	0,4529
	0,4956	0,0082	0,3484		0,5627	0,0117	0,4422
	0,5095	0,0085	0,3551	324,5	0,4361	0,0105	0,5208
317,5	0,4639	0,0077	0,3549		0,4672	0,0114	0,5141
	0,4621	0,0077	0,3556	328,1	0,5344	0,0104	0,5699
	0,5608	0,0093	0,3547		0,5386	0,0144	0,5565
318,5	0,4712	0,0083	0,3749	330,0	0,4318	0,0128	0,6270
	0,5581	0,0093	0,3547		0,5326	0,0159	0,6317
319,5	0,4401	0,0084	0,4086		0,5502	0,0162	0,6337
	0,4452	0,0085	0,4085	333,3	0,4355	0,0156	0,7498
	0,5400	0,0107	0,4086		0,4651	0,0164	0,7593
320,4	0,4229	0,0080	0,4030	320,4	0,5515	0,0212	0,8152
	0,5015	0,0095	0,4025		0,5770	0,0110	0,4074
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, IV тв.							
Ацетон							
292,7	0,5104	0,0134	0,4859	300,5	0,5500	0,0190	0,6384
	0,4519	0,0117	0,4772		0,5073	0,0182	0,6629
	0,5417	0,0140	0,4767		0,4325	0,0153	0,6515
294,0	0,5272	0,0141	0,4932	302,5	0,6250	0,0233	0,6871
	0,4994	0,0134	0,4966		0,4537	0,0171	0,6961
	0,5084	0,0138	0,5005		0,4470	0,0170	0,7003
296,5	0,5488	0,0159	0,5360	304,1	0,6130	0,0251	0,3288
	0,4730	0,0137	0,5339		0,4492	0,0188	0,3288
	0,5141	0,0149	0,5344		0,4483	0,0188	0,3288
298,4	0,4604	0,0150	0,6004	306,0	0,5723	0,0251	0,3268
	0,5740	0,0183	0,5895		0,4471	0,0197	0,3268
	0,4872	0,0158	0,5977		0,4712	0,0210	0,3268
Ацетонітрил							
304,1	0,5810	0,0144	0,3236	295,1	0,4263	0,0070	0,2139
	0,4654	0,0115	0,3238	296,5	0,4929	0,0085	0,2249
	0,4618	0,0119	0,3362		0,5612	0,0098	0,2291
306,1	0,5643	0,0155	0,3587	299,5	0,4903	0,0085	0,2274
	0,4439	0,0123	0,3630		0,5044	0,0099	0,2574
308,4	0,4382	0,0133	0,3975	301,5	0,5237	0,0107	0,2666
310,6	0,5972	0,0208	0,4547		0,4108	0,0088	0,2792
	0,4694	0,0160	0,4461	0,4529	0,0102	0,2952	

Продовження таблиці Г.1

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
312,5	0,5755	0,0209	0,4752	301,5	0,4598	0,0102	0,2908
	0,4813	0,0176	0,4784	303,5	0,5662	0,0140	0,3228
	0,4513	0,0165	0,4783		0,4608	0,0114	0,3228
292,5	0,5886	0,0084	0,1873	315,4	0,4580	0,0113	0,3219
	0,4702	0,0071	0,1967		0,5374	0,0231	0,5607
	0,4810	0,0072	0,1964	0,4060	0,0176	0,5667	
294	0,4739	0,0073	0,2021	317,3	0,5286	0,0232	0,5724
	0,4682	0,0076	0,2116		0,5048	0,0237	0,6121
	0,5825	0,0091	0,2050	0,4673	0,0219	0,6124	
295,1	0,5182	0,0085	0,2139	318,9	0,5363	0,0251	0,6116
	0,5795	0,0092	0,2083		0,5489	0,0284	0,6756
Бензол							
295,5	0,5923	0,0108	0,4519	310,4	0,6415	0,0207	0,7988
	0,5324	0,0095	0,4444	312,4	0,7090	0,0252	0,8795
	0,5344	0,0097	0,452		0,5514	0,0193	0,8679
297,5	0,5127	0,0100	0,4855	314,1	0,4261	0,0153	0,8874
	0,5584	0,0109	0,4859		0,6534	0,0250	0,9480
	0,6377	0,0124	0,4841	0,5054	0,0192	0,9413	
300,1	0,4716	0,0101	0,5303	316,0	0,4982	0,0190	0,9426
	0,4395	0,0094	0,5322		0,6577	0,0271	1,0202
	0,7795	0,0167	0,5315	0,5888	0,0236	0,9927	
302,0	0,5459	0,0124	0,5628		0,4437	0,0183	1,0185
304,0	0,5736	0,0147	0,637	293,2	0,6890	0,0116	0,4176
	0,4110	0,0106	0,638		0,5603	0,0092	0,4091
	0,6530	0,0166	0,6319	0,4576	0,0075	0,4083	
306,0	0,6897	0,0192	0,6898	296,0	0,4969	0,0094	0,4710
	0,5125	0,0143	0,6931		0,6263	0,0114	0,45130
	0,4647	0,0123	0,6923	0,4484	0,0088	0,4857	
308,4	0,5504	0,0163	0,7354	298,1	0,5428	0,0107	0,4884
	0,4995	0,0147	0,7284		0,7106	0,0146	0,5113
	0,6118	0,0177	0,7185	302,6	0,5506	0,0137	0,6185
310,4	0,5396	0,0174	0,7979	304,5	0,6628	0,0176	0,6598
	0,4870	0,0155	0,7874		0,5561	0,0147	0,6569
Етилацетат							
312,5	0,4877	0,0114	0,6552	315,0	0,5203	0,0141	0,7588
	0,6188	0,0146	0,6613		0,548	0,0147	0,7486
	0,6050	0,0146	0,6763	317,4	0,6347	0,0186	0,8179
314,6	0,5581	0,0149	0,7476		0,5115	0,0150	0,818
	0,5870	0,0159	0,7561	0,5628	0,0165	0,8204	
	0,5761	0,0155	0,751	0,1824	0,0062	0,9423	
317,1	0,6055	0,0177	0,8181	319,5	0,7276	0,0235	0,9011
	0,5529	0,0161	0,8124		0,6021	0,0195	0,9055

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
319,5	0,5679	0,0183	0,8986	322,0	0,6434	0,0232	1,0050
	0,6068	0,0196	0,9009		0,5260	0,0191	1,0141
	0,5251	0,0169	0,8972	324,1	0,5923	0,0240	1,1305
305,4	0,6549	0,0117	0,4994		0,5186	0,0202	1,0871
	0,5454	0,0100	0,5121		0,5601	0,0219	1,0888
	0,5434	0,0098	0,5037	325,7	0,5997	0,0259	1,2039
307,5	0,6672	0,0127	0,5321		0,4530	0,0195	1,2001
	0,5249	0,0102	0,5427		0,5333	0,0241	1,2565
	0,5538	0,0106	0,5371	327,9	0,4798	0,0230	1,3317
310,0	0,6126	0,0135	0,618		0,4549	0,0216	1,3191
	0,4774	0,0104	0,6109	330,0	0,5045	0,0266	1,4659
	0,6353	0,0138	0,6092		0,4122	0,0219	1,4768
315,0	0,6527	0,0175	0,7491		0,3544	0,0185	1,4475
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3 нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти,							
V тв.							
Ацетон							
303,6	0,6412	0,0014	0,0391	297,5	0,4541	0,0008	0,0307
	0,7056	0,0015	0,0395		0,4757	0,0008	0,0313
305,0	0,5486	0,0013	0,0441	320,8	1,4462	0,0067	0,0861
	0,5402	0,0013	0,0447		1,4253	0,0072	0,0939
	0,4757	0,0012	0,0449	322,7	1,4869	0,0075	0,0931
314,0	0,5067	0,0016	0,0587		1,5293	0,0078	0,0948
	0,5931	0,0019	0,0596	324,0	1,4977	0,0073	0,0906
317,7	0,3858	0,0015	0,0723		1,4609	0,0069	0,0871
	0,5078	0,0021	0,0769	326,3	1,4223	0,0074	0,0960
306,5	0,6956	0,0018	0,0468		1,4652	0,0076	0,0964
	0,3916	0,0010	0,0475		1,4829	0,0078	0,0977
315,0	0,4826	0,0017	0,0636	317,0	1,6301	0,0062	0,0701
	0,4590	0,0016	0,0648		1,4731	0,0056	0,0707
321,5	0,4400	0,0020	0,0845		1,5541	0,0062	0,0735
	0,4316	0,0020	0,0861	319,0	1,5044	0,0064	0,0784
303,0	0,4670	0,0010	0,0398		1,4804	0,0064	0,0797
	0,4659	0,001	0,0399		1,5014	0,0065	0,0798
	0,4957	0,0011	0,0394	321,0	1,4747	0,0066	0,0825
310,0	0,5069	0,0015	0,0550		1,4963	0,0068	0,0838
	0,4271	0,0013	0,0544		1,5058	0,0071	0,087
317,5	0,4593	0,0017	0,0688	323,7	1,5007	0,0080	0,0984
	0,4635	0,0017	0,0682		1,5237	0,0081	0,0988
307,5	0,4468	0,0012	0,0478	325,6	1,4726	0,0082	0,1028
	0,4727	0,0013	0,0492		1,4776	0,0081	0,1012
301,0	0,3206	0,0006	0,0348	327,5	1,4949	0,0088	0,1094
	0,5976	0,0011	0,0342		1,5074	0,0089	0,1091

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
Ацетонітрил							
319,5	1,4832	0,0041	0,0359	331,1	0,7101	0,0034	0,0620
	1,4863	0,0042	0,0367		0,7080	0,0033	0,0612
	1,4655	0,0041	0,0363		0,7684	0,0035	0,0598
321,7	1,4852	0,0043	0,0380	333,0	1,4630	0,0075	0,0669
	1,4782	0,0043	0,0382		1,4366	0,0072	0,0658
	1,4452	0,0042	0,0377		1,4335	0,0072	0,0655
323,6	1,4721	0,0045	0,0402	335,0	1,4326	0,0080	0,0734
	1,4753	0,0048	0,0423		1,4298	0,0080	0,0730
	1,4636	0,0047	0,0417		1,4523	0,0081	0,0728
325,8	1,0265	0,0038	0,0480	341,0	0,5290	0,0044	0,1080
	1,0869	0,0042	0,0502		0,4561	0,0039	0,1109
	1,0176	0,0042	0,0542		0,4714	0,0040	0,1114
327,7	0,8938	0,0038	0,0551	343,0	0,5482	0,0046	0,1102
	0,8966	0,0037	0,0535		0,4425	0,0038	0,1128
	0,8594	0,0037	0,0558		0,4696	0,0042	0,1161
329,0	1,4413	0,0061	0,0552	345,0	0,4599	0,0046	0,1313
	0,8829	0,0039	0,0580		0,4249	0,0043	0,1313
Етилацетат							
319,0	1,7282	0,0058	0,0946	344,3	1,5063	0,0137	0,2550
	1,6700	0,0057	0,0962		1,5097	0,0138	0,2563
	1,3708	0,0045	0,0925		1,5289	0,0156	0,2861
321,0	1,6818	0,006	0,1006	346,3	1,4946	0,0153	0,2871
	1,6713	0,0062	0,1046		1,5338	0,0154	0,2816
	1,7008	0,0063	0,1044		2,0852	0,0213	0,2874
323,3	1,6499	0,0064	0,1093	348,0	1,4846	0,0159	0,3013
	1,6748	0,0066	0,1111		1,4757	0,0168	0,3192
	1,6823	0,0067	0,1122		1,4988	0,0090	0,1682
325,5	1,6642	0,0075	0,1270	333,0	1,5047	0,0091	0,1694
	1,7149	0,0077	0,1265		1,4894	0,0089	0,1674
	1,6766	0,0075	0,1261		1,5030	0,0098	0,1827
328,9	1,6402	0,0084	0,1443	335,0	1,5436	0,0098	0,1788
	1,6771	0,0086	0,1445		1,5247	0,0101	0,1865
	1,6667	0,0087	0,1471		1,4796	0,0104	0,1970
341,0	1,5372	0,0126	0,2298	337,0	1,5211	0,0109	0,2008
	1,5404	0,0125	0,2284		1,531	0,0111	0,2032
	1,4999	0,0123	0,2308		1,4652	0,0114	0,2181
344,3	1,5000	0,0134	0,2505	339,0	1,4856	0,0137	0,2208

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VI тв.							
Ацетонітрил							
331,0	1,3676	0,0023	0,0221	341,0	0,6294	0,0022	0,0459
	1,433	0,0024	0,0216	343,2	0,7570	0,0029	0,0503
	1,4897	0,0023	0,0203		0,7171	0,0028	0,0513
333,1	1,4415	0,0028	0,0255	345,0	0,7489	0,0029	0,0509
	1,4572	0,0028	0,0248		0,6554	0,0030	0,0601
	1,4625	0,0029	0,0261	0,7786	0,0033	0,0548	
335,0	1,4409	0,0031	0,0283	335,2	1,4356	0,0058	0,0531
	1,2542	0,0028	0,0293		1,3574	0,0031	0,0300
	1,4424	0,0030	0,0269	1,4094	0,0031	0,0289	
336,9	1,4403	0,0033	0,0301	337,4	1,4281	0,0032	0,0294
	1,4407	0,0033	0,0296		1,4323	0,0035	0,0321
	1,4199	0,0035	0,0319	1,4542	0,0036	0,0325	
338,0	1,4023	0,0038	0,0351	339,5	1,5985	0,0042	0,0345
	1,4248	0,0037	0,0341		1,4875	0,0046	0,0406
	1,3873	0,0038	0,0360	1,4325	0,0043	0,0394	
341,0	0,7883	0,0028	0,0467	339,5	1,3528	0,0040	0,0389
	0,8046	0,0026	0,0416				
Етилацетат							
332,0	3,4368	0,0046	0,0377	344,7	1,6375	0,0038	0,0654
	3,2352	0,0044	0,0384		1,6792	0,0039	0,0655
	3,0679	0,0039	0,0359		1,6111	0,0039	0,0683
334,0	3,1875	0,0048	0,0420	341,5	1,6293	0,0036	0,0623
	3,3997	0,0052	0,0431		1,6313	0,0035	0,0596
	3,5607	0,0053	0,0416		1,6412	0,0034	0,0576
336,0	3,3555	0,0053	0,0445	343,2	1,6217	0,0035	0,0609
	3,4466	0,0057	0,0466		1,6353	0,0038	0,0655
	3,2780	0,0053	0,0456		1,6558	0,0039	0,0664
338,0	1,6379	0,0029	0,0499	345,0	1,6446	0,004	0,0686
	1,6471	0,0028	0,0479		1,6554	0,0039	0,0664
	1,6579	0,0029	0,0493		1,6339	0,0042	0,0725
340,0	1,6546	0,003	0,0511	347,0	1,6451	0,0042	0,0720
	1,6415	0,0032	0,0055		1,6661	0,0043	0,0719
	1,6551	0,0031	0,0528		1,6149	0,0043	0,0751
342,5	1,6360	0,0036	0,0612	349,0	1,6528	0,0048	0,0810
	1,6274	0,0035	0,0606		1,6119	0,0046	0,0805
	1,6296	0,0036	0,0623		1,6106	0,0048	0,0831

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
Етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, VII тв.							
Ацетонітрил							
303,3	0,6157	0,0368	0,7454	296,0	0,5631	0,0226	0,5013
	0,5663	0,0343	0,7563		0,4694	0,0188	0,5014
	0,4524	0,0273	0,7536		0,4592	0,0186	0,5071
305,1	0,4269	0,0288	0,8403	298,0	0,4816	0,0222	0,5754
	0,5212	0,0349	0,8355		0,5598	0,0262	0,5843
	0,5603	0,0376	0,8372		0,4668	0,0216	0,5788
307,1	0,5430	0,0390	0,8956	300,0	0,5541	0,0276	0,6216
	0,4233	0,0306	0,8998		0,4781	0,0237	0,6198
	0,4579	0,0330	0,8973		0,5012	0,0251	0,6261
309,0	0,4370	0,0350	0,9976	301,8	0,5729	0,0321	0,6990
	0,5728	0,0462	1,0045		0,4526	0,0255	0,7038
	0,4105	0,0328	0,9939		0,4322	0,0238	0,6866
311,0	0,4240	0,0379	1,1121	309,8	0,6906	0,0567	1,0216
	0,4687	0,0418	1,1096		0,7834	0,0649	1,0308
	0,5446	0,0482	1,1012		0,6783	0,0554	1,0163
298,8	0,4407	0,0205	0,5819	311,7	0,6925	0,0636	1,1423
	0,4685	0,0218	0,5807		0,7321	0,0672	1,1408
	0,5666	0,0262	0,5784		0,6923	0,0635	1,1400
300,7	0,4508	0,0233	0,6461	313,5	1,3743	0,1417	1,2806
	0,4353	0,0227	0,6504		1,4277	0,1485	1,2913
294,0	0,4450	0,0165	0,4644	294,0	1,4065	0,1449	1,2791
	0,5771	0,0211	0,4568		0,4651	0,0168	0,4524
Бензол							
302,6	0,6258	0,0316	1,1945	310,7	0,6080	0,0432	1,6706
	0,5105	0,0260	1,2046		0,5275	0,0383	1,7064
	0,5294	0,0270	1,2063		0,4823	0,0360	1,7533
304,6	0,6462	0,0349	1,2765	312,5	0,5002	0,0394	1,8509
	0,4836	0,0270	1,3189		0,5911	0,0453	1,7997
	0,5199	0,0284	1,2908		0,5326	0,0407	1,7943
300,6	0,5012	0,0237	1,1171	293,3	0,6362	0,0216	0,8062
	0,5288	0,0249	1,1147		0,4944	0,0168	0,807
	0,6039	0,0284	1,1132		0,5494	0,0187	0,8061
306,5	0,6535	0,0390	1,4085	295,5	0,5239	0,0188	0,8496
	0,4992	0,0301	1,4230		0,6352	0,0225	0,8408
	0,5298	0,0321	1,4276		0,5316	0,0190	0,8484
289,3	0,5431	0,0157	0,6852	298,0	0,6047	0,0253	0,9917
	0,6217	0,0180	0,6865		0,5267	0,0220	0,9900
309,0	0,5112	0,0331	1,5265	300,0	0,5368	0,0224	0,9891
	0,5008	0,0322	1,5159		0,4993	0,0221	1,0485

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
309,0	0,6024	0,0389	1,5205	300,0	0,6535	0,0288	1,0440
Етилацетат							
298,1	0,8592	0,0202	0,6292	314,0	0,5413	0,0217	1,0684
	1,0969	0,0254	0,6214		0,3292	0,0131	1,0630
	0,5417	0,0125	0,6193		0,5453	0,0236	1,1552
300,1	0,8244	0,0225	0,7299	316,0	0,5236	0,0225	1,1471
	0,8910	0,0221	0,6638		0,5492	0,0233	1,1325
	1,1428	0,0283	0,6631		0,5408	0,0257	1,2645
302,0	0,6477	0,0172	0,7099	318,0	0,4970	0,0235	1,2580
	0,5520	0,0146	0,7092		0,4880	0,0234	1,2783
	0,4991	0,0130	0,6958		0,7127	0,0362	1,3529
304,0	0,6934	0,0192	0,7421	319,7	0,5706	0,0296	1,3790
	0,6475	0,0185	0,7635		0,6508	0,0335	1,3689
	0,3739	0,0111	0,7918		1,0187	0,0202	0,5312
305,9	0,6158	0,0190	0,8263	293,4	0,6803	0,0134	0,529
	0,4413	0,0138	0,8374		0,5358	0,0103	0,5164
	0,6811	0,0214	0,8393		0,4920	0,0103	0,5621
307,9	0,6443	0,0214	0,8889	295,2	0,5023	0,0103	0,5506
	0,7185	0,0238	0,8865		0,7037	0,0158	0,6026
	0,3457	0,0117	0,9056		0,5878	0,0134	0,6095
310,0	0,4692	0,0165	0,9379	297,0	0,5511	0,0126	0,6136
	0,6338	0,0235	0,9892		0,5233	0,0127	0,6485
	0,6692	0,0238	0,9512		1,0359	0,0254	0,6564
312,0	0,7473	0,0278	0,9945	299,3	0,8388	0,0201	0,6413
	0,3108	0,0116	0,9934		1,8978	0,0494	0,6972
	0,5150	0,0193	0,9993		1,6488	0,0429	0,6977
Ізопропанол							
292,0	0,5408	0,0002	0,0007	335,6	0,5553	0,0064	0,2102
	0,4704	0,0002	0,0006		0,4229	0,0052	0,2259
314,0	0,4535	0,0011	0,0004	337,9	0,4399	0,0056	0,2318
	0,4072	0,0010	0,0005		0,5260	0,0068	0,2375
316,6	0,5440	0,0013	0,0004	304,5	0,4622	0,0061	0,2425
	0,4614	0,0010	0,0004		0,4926	0,0005	0,0187
319,5	0,4434	0,0017	0,0007	306,5	0,5309	0,0005	0,0156
	0,5498	0,0021	0,0007		0,4399	0,0005	0,0188
	0,5030	0,0019	0,0007		0,4595	0,0006	0,0220
321,5	0,5426	0,0016	0,0005	314,4	0,5911	0,0006	0,0171
	0,4826	0,0015	0,0005		0,5791	0,0008	0,0254
323,3	0,6077	0,0024	0,0007	316,2	0,5533	0,0012	0,0399
	0,4385	0,0018	0,0008		0,4659	0,0012	0,0474
	0,4329	0,0016	0,0007		0,4255	0,0011	0,0476
325,7	0,5456	0,0025	0,0008		0,5719	0,0017	0,0547

Закінчення таблиці Г.1

T, K	m_1, g	m_2, g	x_2	T, K	m_1, g	m_2, g	x_2
	0,4831	0,0024	0,0008		0,4303	0,0012	0,0492
	0,4324	0,0023	0,0010		0,4830	0,0014	0,0515
328,8	0,4495	0,0028	0,0011	318,2	0,5823	0,0017	0,0537
	0,5277	0,0031	0,0011		0,4809	0,0014	0,0536
	0,4837	0,0029	0,0011	320,2	0,4930	0,0018	0,0653
331,7	0,4835	0,0038	0,0014		0,4692	0,0019	0,0726
	0,5256	0,0038	0,0013	0,5467	0,0020	0,0673	
	0,4632	0,0035	0,0014	322,5	0,5896	0,0024	0,0734
333,1	0,5279	0,0054	0,0018		0,6137	0,0024	0,0720
	0,4773	0,0050	0,0019	0,7143	0,0030	0,0760	
	0,4500	0,0047	0,0019	324,5	0,7823	0,0032	0,0753
324,5	0,7297	0,0036	0,0009		0,6984	0,0033	0,0856