

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

**СОБЕЧКО ІРИНА БОРИСІВНА**

УДК (544.31.031+544.351.3):547.326

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИГЕНО- ТА  
НІТРОГЕНОВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПЛУК ТА ЇХ РОЗЧИНІВ**

02.00.04 – Фізична хімія

102 – Хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Львів-2021

Дисертацією є рукопис

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

**Науковий консультант:** доктор хімічних наук, професор

**Дібрівний Володимир Миколайович**

Національний університету "Львівська політехніка"

професор кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, доцент

**Дутка Володимир Степанович**

Львівський національний університет імені Івана Франка

професор кафедри фізичної та колоїдної хімії

доктор хімічних наук, професор

**Опейда Йосип Олексійович**

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН

України

головний науковий співробітник

доктор хімічних наук, професор

**Судацова Валентина Савелівна**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича

НАН України

провідний науковий співробітник відділу фізичної хімії

неорганічних матеріалів

Захист відбудеться « 8 » вересня 2021 р. о 14<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

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

Автореферат розісланий “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 року

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



З.М. Яремко

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Термодинамічний аналіз індивідуальних речовин та їх розчинів є невід'ємною частиною оптимізації процесів синтезу, очищення та застосування органічних речовин. Цей аналіз дає можливість виправити технологічні помилки ще на етапі проектування, оскільки останні можуть спричиняти вагомі матеріальні затрати чи екологічно небезпечні наслідки.

Більшість органічних сполук, котрі проявляють біологічну активність, належать до класу гетероциклічних речовин. Речовини цього класу є одними з найпоширеніших у природі, а отже, беруть участь у таких біологічних процесах, як фотосинтез, цикл Кребса, утворення лізосом та комплексу Гольджі. Окрім участі у наведених біологічних процесах, гетероциклічні сполуки проявляють широкий спектр біологічної активності, що зумовлює їх використання у фармацевтичній промисловості як компонентів лікарських засобів із широким спектром фармакофорних властивостей; у агропромисловому комплексі як компонентів гербіцидів та пестицидів, а також як кормових добавок у тваринництві та птахівництві. Такий широкий спектр застосування спонукає до синтезу нових речовин цього класу з унікальними властивостями, але, попри стрімкий синтез речовин, дослідження їх термодинамічних властивостей відбувається в рази повільніше. Тому пошук оптимальних аналітичних методів розрахунку термодинамічних властивостей є одним з актуальних завдань.

До гетероциклічних сполук з гетероатомом оксигену належать функціоналізовані похідні фурану, здебільшого їх застосовують як компоненти лікарських засобів з широким спектром фармакофорних властивостей, але вони є досить токсичними. Менш токсичними сполуками з фурановим фрагментом є арилфурани. Функціоналізовані арилфурани застосовують як компоненти лікарських засобів для лікування нейродегенеративних та генетичних захворювань, у підтримувальній терапії для хворих з ВІЛ-інфекцією, тютюновою залежністю тощо. Сполукам з гетероатомом нітрогену також притаманна біологічна активність. Зокрема сполуки, котрі належать до похідних 1,2,3,4-тетрагідропіримідину слугують компонентами лікарських засобів хіміотерапії при лікуванні онкозахворювань. Незважаючи на широкий спектр застосування представлених класів сполук, їхні термодинамічні властивості абсолютно не досліджені. У деяких наукових публікаціях визначено термодинамічні властивості похідних фурану та 1,2,3,4-тетрагідропіримідину. Для сполук арилфуранового ряду дані дослідження відсутні. Тому експериментальне визначення та аналіз термодинамічних властивостей цих класів індивідуальних сполук та їх розчинів є важливим завданням сьогодення. Величини термодинамічних параметрів досліджених речовин дають змогу розрахувати енергетичні властивості молекул. Тема дисертації відповідає одному з наукових напрямів кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії "Визначення термодинамічних характеристик нових речовин та кінетичних параметрів процесів".

**Мета і завдання дослідження.** Метою цієї роботи є визначення та аналіз термодинамічних властивостей індивідуальних функціоналізованих похідних фуранів, арилфуранів та 1,2,3,4-тетрагідропіримідинів і їх розчинів у органічних розчинниках.

Для реалізації наведеної мети необхідно виконати такі завдання:

- методом бомбової калориметрії спалювання дослідити ентальпії спалювання сполук;
- ефузійним методом Кнудсена визначити температурну залежність тиску насиченої пари досліджених речовин;
- диференційно-термічним та термогравіметричним методами аналізу визначити ентальпії фазових переходів;
- гравіметричним методом визначити температурну залежність розчинності вибраного класу сполук у органічних розчинниках;
- провести аналіз можливості застосування адитивних методів розрахунку для визначення термодинамічних властивостей індивідуальних речовин;
- використати аналітичні методи розрахунку для визначення термодинамічних та енергетичних властивостей молекул.
- провести аналіз впливу будови речовини на їх термодинамічні властивості;
- провести аналіз термодинамічних властивостей розчинів.

**Об'єкт дослідження** – термодинамічні властивості похідних фурану, арилфурану та 1,2,3,4-тетрагідропіримідину та їх розчинів у органічних розчинниках.

**Предмет дослідження** – зміни ентальпії утворення у конденсованому і газоподібному станах, зміни ентальпії фазових переходів функціоналізованих похідних фурану, арилфурану та 1,2,3,4-тетрагідропіримідинів, зміни ентальпії, ентропії та енергії Гіббса в процесі розчинення сполук в органічних розчинниках.

#### **Методи дослідження**

- методи ядерної магнітно-резонансної спектроскопії та рідинної хроматографії високого тиску для ідентифікації та підтвердження чистоти зразків досліджених сполук;
- бомбова калориметрія спалювання для визначення стандартних ентальпій спалювання та утворення речовин у твердому стані;
- ефузійний метод Кнудсена для дослідження температурних залежностей тисків насиченої пари та визначення ентальпій пароутворення;
- диференційно-термічний та термогравіметричний методи аналізу для визначення ентальпій плавлення та пароутворення;
- гравіметричний метод для дослідження температурних залежностей розчинності в органічних розчинниках та визначення змін ентальпій, ентропій та енергій Гіббса в процесах розчинення та змішування;
- напівемпіричні методи для розрахунку термодинамічних властивостей індивідуальних сполук.

**Наукова новизна отриманих результатів.** В ході проведення даного дисертаційного дослідження було вперше:

- методом бомбової калориметрії визначено ентальпії згорання і утворення в конденсованому стані 39-и фуранових, арилфуранових та 1,2,3,4-тетрагідропіримідинових сполук;
- досліджено температурні залежності тиску насиченої пари над поверхнею 33-ох речовин у твердому стані інтегральним ефузійним методом Кнудсена, за якими

визначені ентальпії сублімації та ентальпії утворення 31-єї сполуки фуранового та арилфуранового ряду в газовій фазі;

- визначено ентальпії плавлення та випаровування 36-и досліджених сполук дериватографічним методом аналізу;
- досліджено термодинамічні параметри розчинення 30-ох речовин у п'яти вибраних органічних розчинниках;
- розраховано термодинамічні властивості сполук за напівемпіричними розрахунковими схемами, здійснено їх порівняння з експериментальними значеннями та проаналізовано отримані розбіжності;
- запропоновано рівняння аналітичного розрахунку змін теплоємності під час процесів сублімації та випаровування;
- запропоновано рівняння аналітичного розрахунку ентальпії плавлення за молекулярною масою речовини та її температурою плавлення;
- запропоновано рівняння для перерахунку значень ентальпій плавлення з температури плавлення до будь-якої іншої температури;
- запропоновано рівняння оцінювання розчинності речовин у органічних розчинниках за температурою плавлення речовини;
- розраховано 18 невідомих групових внесків до адитивного методу Бенсона та 18 - до адитивного методу Лебедева – Мірошніченка;
- розраховано зміни ентальпій, ентропій та енергій Гіббса змішування сполук в органічних розчинниках, оцінено вплив розчинника та розчиненої речовини на вищезгадані величини.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані термодинамічні характеристики індивідуальних сполук доповнять довідникові джерела термодинамічних властивостей фуранових та арилфуранових сполук.

Результати експериментальних досліджень сприятимуть оптимізації процесів за участю досліджених сполук та прогнозуванню синтезу їх похідних із заданими властивостями.

Запропоновані рівняння дадуть змогу визначати необхідні термодинамічні властивості без застосування складних схем розрахунків.

Результати дисертації використано в навчальному процесі кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» в лекційному матеріалі, лабораторних та практичних заняттях з дисциплін «Фізична хімія» та «Хімічна термодинаміка» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та аспірантів спеціальності «102 – Хімія» ІХХТ.

**Особистий внесок здобувача.** Автору належить постановка мети і завдань дисертації, забезпечення їх виконання, аналіз літературних даних, керівництво розробленням методик і проведенням експериментальних досліджень. Спільно з науковим консультантом проф. В.М. Дібрівним виконано інтерпретацію та аналіз наукових результатів, узагальнення інформації та формулювання висновків. Розрахункові роботи з визначення термодинамічних властивостей фуранів та арилфуранів автор виконала особисто. Експериментальні дослідження проведено спільно з колишніми аспірантами М.Я. Пуняком, Р.Т. Прокоп, к.х.н. Р.В. Косом, к.х.н. А.С. Маршалекком, Я.А. Четвержук та О.Р. Клачко. Дериватографічні дослідження здійснено спільно з доц. кафедри ФАЗХ В.В. Кочубей. Синтез,

очищення та ідентифікацію речовин здійснив д.х.н., проф. кафедри органічної хімії В.С. Матійчук та с.н.с. Ю.І. Горак під керівництвом завідувача кафедри органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка д.х.н., проф. М.Д. Обушака.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і результати дисертаційної роботи висвітлено у доповідях й обговорено на: V Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 2011); IX Міжнародній науково-технічній конференції «Актуальні питання біологічної фізики та хімії БФФХ-2013» (Севастополь, 2013); 14-тій Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2013); XIX International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2013) (Moscow, 2013); XI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпропетровськ, 2013); XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России «RTAC-2013» (Россия, Санкт-Петербург, 2013); VI International conference «Modern problems of physical chemistry» (Donets'k, 2013); IX Международной конференции «daRostim-2013» (Львів 2013); XIV Российской конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (PKTC-14). (Казань, 2014); XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT-2015» (Nizhni Novgorod, 2015); XV Науковій конференції «Львівські хімічні читання-2015» (Львів, 2015); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». (Дніпропетровськ, 2015); II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (Львів, 2015); Thermophysical properties for technical thermodynamics «THERMAM 2017» (Rostock, Germany 2017); XVI Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, 2017); EastWest Chemistry conference (Lviv 2018); II Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2018); XVII Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів, 2019); Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (Харків, 2019); IV International Scientific And Practical Conference (Kharkiv, 2020).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти основних розділів, висновків, списку використаних джерел (327 найменувань) та шести додатків. Обсяг дисертації – 293 сторінки (72 таблиці та 58 рисунків). Обсяг додатків – 161 сторінка (19 таблиць).

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, наукову новизна та практичну цінність результатів дисертації.

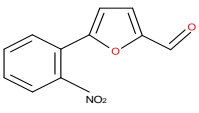
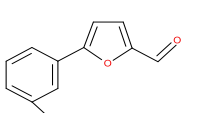
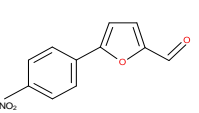
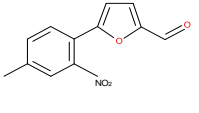
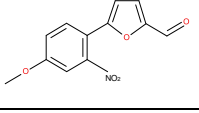
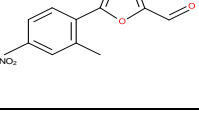
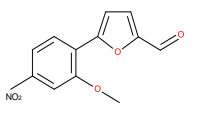
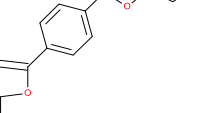
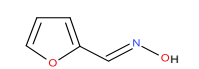
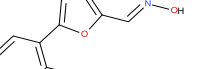
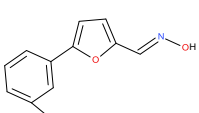
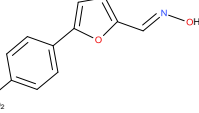
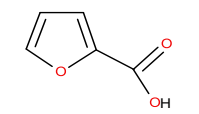
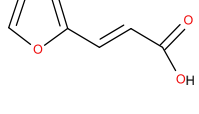
У першому розділі «Стан термодинамічних досліджень оксигено та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук» приведено огляд публікацій, присвячених дослідженню термодинамічних властивостей гетероциклічних речовин та позиційних ізомерів, наведено результати визначення термодинамічних параметрів речовин, що містять у своїй структурі фрагменти, характерні для

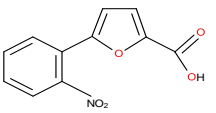
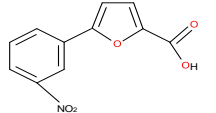
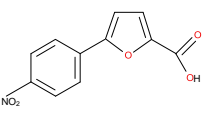
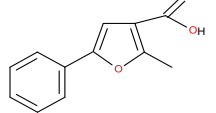
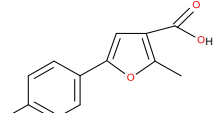
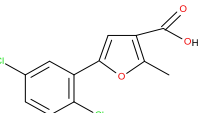
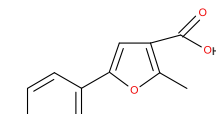
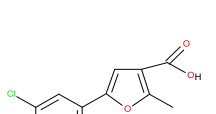

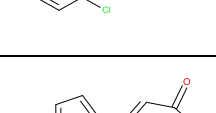
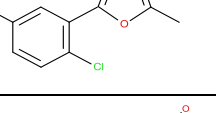
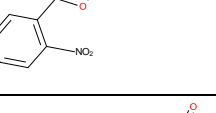
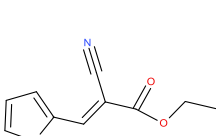
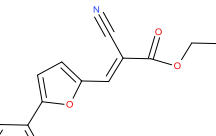
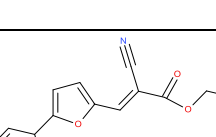
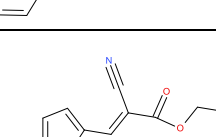
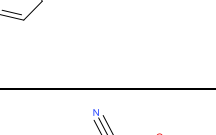
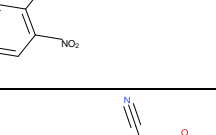
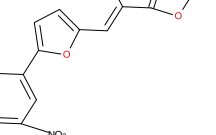
досліджених речовин. Аналіз літературних джерел засвідчив відсутність досліджень термодинамічних властивостей індивідуальних речовин та їх розчинів.

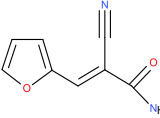
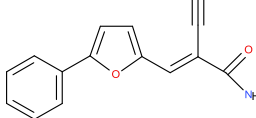
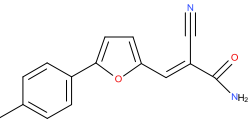
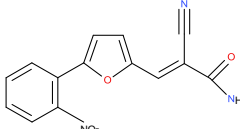
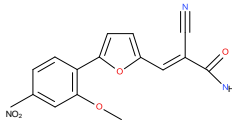
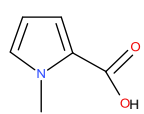
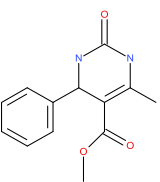
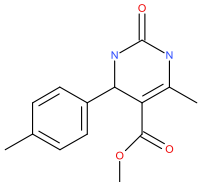
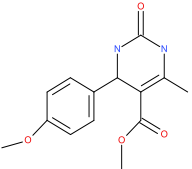
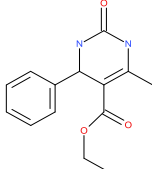
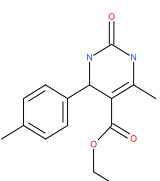
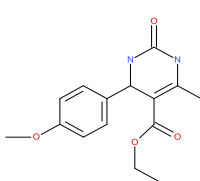
У другому розділі «Досліджені речовини, методи досліджень та устаткування» наведено ряди обраних для досліджень речовини (табл. 1), особливо чисті (еталонні) речовини для калібрування та перевірки надійності роботи застосованого обладнання та розчинники для дослідження термодинамічних параметрів розчинності. Представлено методики синтезу досліджених речовин. Виконано їх ідентифікацію за результатами ядерної магнітно-резонансної спектроскопії з використанням спектрофотометрів Varian 400 та 600, встановлено ступінь їх чистоти методом високоефективної рідинної хроматографії на приладі Agilent 1100 HPLC.

Таблиця 1

## Досліджені речовини

Речовина		Речовина	
1		2	
<i>Похідні 5-(феніл)-фуран-2-карбальдегіду</i>			
	5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід (А-1)		5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід (А-2)
	5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід (А-3)		5-(2-нітро-4-метилфеніл)-фуран-2-карбальдегід (А-4)
	5-(2-нітро-4-оксиметил-феніл)-фуран-2-карбальдегід (А-5)		5-(2-метил-4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід (А-6)
	5-(2-оксиметил-4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід (А-7)		етил 4-(5-формілфуран-2-іл)бензоат (А-8)
<i>Фуран-2-оксим та його похідні</i>			
	фуран-2-оксим (О-1)		5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-оксим(О-2)
	5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-оксим (О-3)		5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-оксим (О-4)
<i>Фуран-2-карбонова та фуран-2-акрилова кислоти та їх похідні</i>			
	фуран-2-карбонова кислота (К-1)		фуран-2-акрилова кислота (К-2)

1		2	
	5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота (К-3)		5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота (К-4)
	5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота (К-5)		2-метил-5-фенілфуран-3-карбонова кислота (К-6)
	2-метил-5-(4-метилфеніл)-фуран-3-карбонова кислота (К-7)		2-метил-5-(2,5-дихлорфеніл)-фуран-3-карбонова кислота (К-8)
	2-метил-5-(4-метилфеніл)-фуран-3-карбонова кислота (К-7)		2-метил-5-(2,5-дихлорфеніл)-фуран-3-карбонова кислота (К-8)
	2-метил-5-(2-хлор-5-трифторметилфеніл)-фуран-3-карбонова кислота (К-9)		3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил] акрилова кислота (К-10)
	3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фурил] акрилова кислота (К-11)		3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фурил] акрилова кислота (К-12)
<i>Етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти та його похідні</i>			
	етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти (Е-1)		етиловий естер 2-ціано-[3-(4-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти (Е-2)
	етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4 метил-феніл)-2-фуран] акрилової кислоти (Е-3)		етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (Е-4)
	етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (Е-5)		етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (Е-6)
	етиловий естер 2-ціано-3-[4-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (Е-7)		

1		2	
<i>2-Фурил-2-ціано-2-пропенамід та його похідні, пірол похідна</i>			
	2-фурил-2-ціано-2-пропенамід(П-1)		2-ціано-3-[5-феніл-2-фурил]-2-пропенамід (П-2)
	2-ціано-3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-пропенамід (П-3)		5-[2-нітрофеніл]-2-фурил-2-ціано-2-пропенамід (П-4)
	2-ціано-3-[5-(2-оксіметил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенамід (П-5)		1-метил-1-пірол-2-карбонова кислота (Пі-1)
<i>Естери 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти</i>			
	метиловий естер 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти (МЕ-1)		метиловий естер 6-метил-2-оксо-4-4-метилфеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти (МЕ-2)
	метиловий естер 6-метил-2-оксо-4-4-метоксифеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти (МЕ-3)		етиловий естер 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти (ЕЕ-1)
	етиловий естер 6-метил-2-оксо-4-4-метилфеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти (ЕЕ-2)		етиловий естер 6-метил-2-оксо-4-4-метоксифеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти (ЕЕ-3)

У цьому розділі описано застосоване устаткування для визначення термодинамічних властивостей індивідуальних речовин, а саме: калориметр спалювання, експериментальну ефузійну установку Кнудсена, дериватограф Q-1500 D системи Paulik-Paulik-Erdey.

У третьому розділі «Результати експериментальних досліджень» представлено результати експериментального визначення термодинамічних властивостей індивідуальних речовин.

Значення енергій згорання та ентальпій утворення у конденсованому стані ( $\Delta_f H^0_{298}$ ) визначали на модернізованому калориметрі спалювання В-08-МА.

Ентальпії сублімації ( $\Delta_{sub}H_{T_m}$ ) визначали інтегральним ефузійним методом Кнудсена.

Ентальпії випаровування ( $\Delta_{vap}H_{T_{av}}$ ) та плавлення ( $\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$ ) визначали за результатами термогравіметричного та диференційно-термічного аналізу, проведених на дериватографі Q-1500D системи Paulik-Paulik-Erdey.

Калібрування та перевірку надійності роботи використаного обладнання проводили за еталонними бензойною, адипіною, саліциловою та фуран-2-карбоною кислотами, біфенілом та нітратом срібла.

Результати експериментальних досліджень наведені у табл. 2, у якій окрім перелічених параметрів наведено температури плавлення речовин ( $T_{fus}$ ) та середні інтервали температур в яких розраховано ентальпії випаровування ( $T_{av}$ ) та сублімації ( $T_m$ ).

Таблиця 2

## Термодинамічні параметри індивідуальних речовин

Реч.	$-\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$ , кДж/моль	$T_m$ , К	$\Delta_{sub}H_{T_m}$ , кДж/моль	$T_{av}$ , К	$\Delta_{vap}H_{T_{av}}$ , кДж/моль	$T_{fus}$ , К	$\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$ , кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Похідні 5-(феніл)-фуран-2-карбальдегіду</i>							
A-1	194,4±3,8	357,3	105,2±5,7	484,7	61,3±2,2	368,3±1,0	33,4±2,2
A-2	198,0±7,2	402,9	127,9±2,9	465,1	65,3±6,5	428,6±1,0	36,3±1,9
A-3	224,4±4,4	415,6	130,7±3,0	523,8	79,9±4,0	479,8±1,0	39,9±2,2
A-4	243,8±4,7	365,9	104,4±4,4	439,7	75,0±4,5	379,2±1,2	28,1±1,2
A-5	325,2±3,5	-	-	420,1	95,6±2,6	372,0±1,0	35,9±1,0
A-6	271,1±3,2	423,4	137,6±3,1	466,7	87,9±1,5	440,4±1,3	34,7±4,6
A-7	354,3±5,8	432,5	150,7±5,9	552,5	89,3±7,8	490,9±1,5	43,1±1,7
A-8	-	369,1	125,2±2,3	436,2	87,6±6,6	386,1±1,5	32,0±1,6
<i>Фуран-2-оксим та його похідні</i>							
O-1	94,6±2,4	327,4	100,2±2,5	408,4	60,7±1,0	366,3±0,6	18,3±2,3
O-2	13,1±4,0	394,0	144,6±6,0	451,1	114,5±2,2	411,1±1,2	20,7±3,0
O-3	29,9±3,6	404,9	132,9±2,4	469,2	97,4±1,2	444,9±1,4	26,7±3,5
O-4	49,7±5,2	423,5	152,7±1,3	483,2	98,2±1,2	451,1±0,7	22,4±1,1
<i>Фуран-2-карбонова та фуран-2-акрилова кислоти та їх похідні</i>							
K-1	503,7±1,3	348,5	91,86±0,82	446,4	67,3±1,0	402,4±0,5	23,3±1,0
K-2	419,6±2,3	362,8	102,2±4,7	455,5	72,8±1,0	413,2±0,6	22,9±1,7
K-3	449,7±6,5	429,3	139,5±5,1	532,2	102,3±3,8	491,6±1,1	33,8±1,0
K-4	463,7±5,3	433,4	135,6±4,8	-	-	-	-
K-5	468,0±7,3	431,3	138,2±4,5	-	-	-	-
K-6	469,8±6,8	403,8	127,7±7,3	523,1	83,3±1,0	458,1±0,5	32,4±1,8
K-7	503,4±3,9	420,5	119,8±3,5	538,5	88,4±4,4	507,2±1,2	32,7±1,0
K-10	398,7±5,3	430,0	197,8±2,0	510,8	116,7±3,1	447,6±1,4	25,2±1,0
K-11	412,9±5,7	447,6	178,5±5,6	-	-	-	-
K-12	431,3±6,8	452,5	199,6±4,8	-	-	-	-

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти та його похідні</i>							
Е-1	334,9±6,3	331,0	101,5±5,9	385,5	75,4±2,5	364,7±0,5	19,4±1,5
Е-2	253,2±2,7	371,6	134,5±5,9	464,1	86,2±2,3	391,5±1,0	34,6±1,8
Е-3	298,0±2,7	375,2	143,3±7,3	461,2	89,5±3,6	387,7±1,0	26,9±2,5
Е-4	247,8±4,7	412,3	134,1±4,4	482,7	99,8±1,8	437,0±1,0	34,9±1,5
Е-5	277,4±4,1	439,3	142,7±7,1	523,0	92,8±1,0	487,3±1,5	58,7±4,3
Е-6	306,1±8,9	441,4	172,6±7,2	554,6	90,0±2,6	523,8±1,5	76,6±3,4
Е-7	295,1±6,0	407,7	130,5±6,7	524,5	82,4±1,0	427,2±1,0	40,9±1,5
<i>2-Фурил-2-ціано-2-пропенамід та його похідні, пірол похідна</i>							
П-1	133,6±6,0	385,2	102,0±4,0	479,0	75,8±2,1	426,9±1,5	24,2±2,6
П-2	94,3±6,9	437,8	147,0±3,2	513,2	106,1±3,1	480,8±1,5	37,6±1,7
П-3	128,5±4,0	442,9	141,4±3,0	507,3	92,9±1,7	461,0±1,1	40,3±1,6
П-4	81,7±9,6		-	535,9	123,1±2,8	513,9±1,5	37,1±1,8
П-5	268,6±3,4		-	531,1	116,0±4,2	481,7±1,5	45,9±1,9
Пі-1	-	343,2	93,7±1,8	-	-	-	-
<i>Естери 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти</i>							
МЕ-1	554,4±6,3	-	-	545,6	92,8±1,5	487,7±1,0	38,2±2,1
МЕ-2	581,8±3,8	-	-	529,6	102,2±2,2	487,1±1,2	42,3±1,5
МЕ-3	713,8±3,7	-	-	519,6	108,3±1,7	473,5±1,1	40,0±1,0
ЕЕ-1	596,6±4,9	-	-	534,2	95,0±1,7	480,6±1,1	43,9±1,8
ЕЕ-2	631,6±3,4	-	-	554,4	113,7±4,4	494,4±1,0	49,4±1,6
ЕЕ-3	761,4±5,1	-	-	540,8	123,8±2,8	481,3±1,1	44,3±1,0

За результатами ефузійних досліджень для трьох сполук вдалося визначити  $\Delta_{vap}H_{Tav}$ . Так для сполуки А-1  $\Delta_{vap}H_{Tav}$  рівна 70,0±3,3 кДж/моль ( $T_{av} = 385,6\text{К}$ ); А-8  $\Delta_{vap}H_{410,8} = 84,9\pm 6,0$  кДж/моль; Е-1  $\Delta_{vap}H_{390,6} = 73,8\pm 4,1$  кДж/моль.

У четвертому розділі «Аналіз та теоретичний розрахунок термодинамічних властивостей досліджених речовин» здійснено перерахунок ентальпій фазових переходів до температури 298 К. Показана можливість застосування адитивних методів розрахунку для визначення термодинамічних параметрів індивідуальних речовин. Оцінено енергії внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій у досліджених речовинах.

Перерахунок експериментально визначених величин ентальпій утворення у газоподібному стані ( $\Delta_f H^0$  (g)) та ентальпій фазових переходів до температури 298 К проводять з використанням відповідних змін теплоємності ( $\Delta C_p$ ), значення яких визначають експериментально, або розраховують за напівемпіричними методами. Найбільш розповсюджений напівемпіричний метод Чікоса та Акрі достатньо складний у використанні, застосовуваний до обмеженого числа сполук, а його точність падає із зростанням числа атомів в молекулі, що спонукало нас до пошуку альтернативного методу перерахунку. Для цього були проаналізовані наведені у науковій літературі величини питомої теплоємності різних класів речовин у рідкому, твердому і газоподібному станах за температури 298 К. Встановлена

подібність розглянутих значень дозволила нам розрахувати зміни питомої теплоємності для процесів випаровування та сублімації за 298 К, рівняння 1 та 2.

$$\Delta_{var} C_{p_{298}}^o = (C_{p(g)} - C_{p(l)}) = -(0,591 \pm 0,024) \cdot M \quad (1)$$

$$\Delta_{sub} C_{p_{298}}^o = (C_{p(g)} - C_{p(c)}) = -(0,261 \pm 0,035) \cdot M \quad (2)$$

У порівнянні з методом Чікоса та Акрі запропоновані рівняння є значно простіші, оскільки для розрахунку зміни теплоємності в процесі пароутворення потрібно знати лише величини молекулярної маси ( $M$ ) речовин.

Для перевірки надійності застосування запропонованого методу здійснювали порівняння величин ентальпій пароутворення ( $\Delta_{s.f}H$ ), визначених безпосередньо за 298 К калориметричним методом з перерахованими до 298 К з використанням  $\Delta C_p$ , розрахованих за наведеними рівняннями та за методом Чікоса та Акрі. Отримані результати нерозрізні у межах похибок експериментальних досліджень та проведених розрахунків. Оскільки, досліджені в роботі речовини належать до складних гетероциклічних поліфункціональних речовин, то для розрахунку  $\Delta C_p$  процесів пароутворення застосовували обидва методи. На рис. 1 представлено порівняння результатів перерахунку  $\Delta_{s.f}H$  до 298К з використанням розрахованих  $\Delta C_p$  за двома методам.

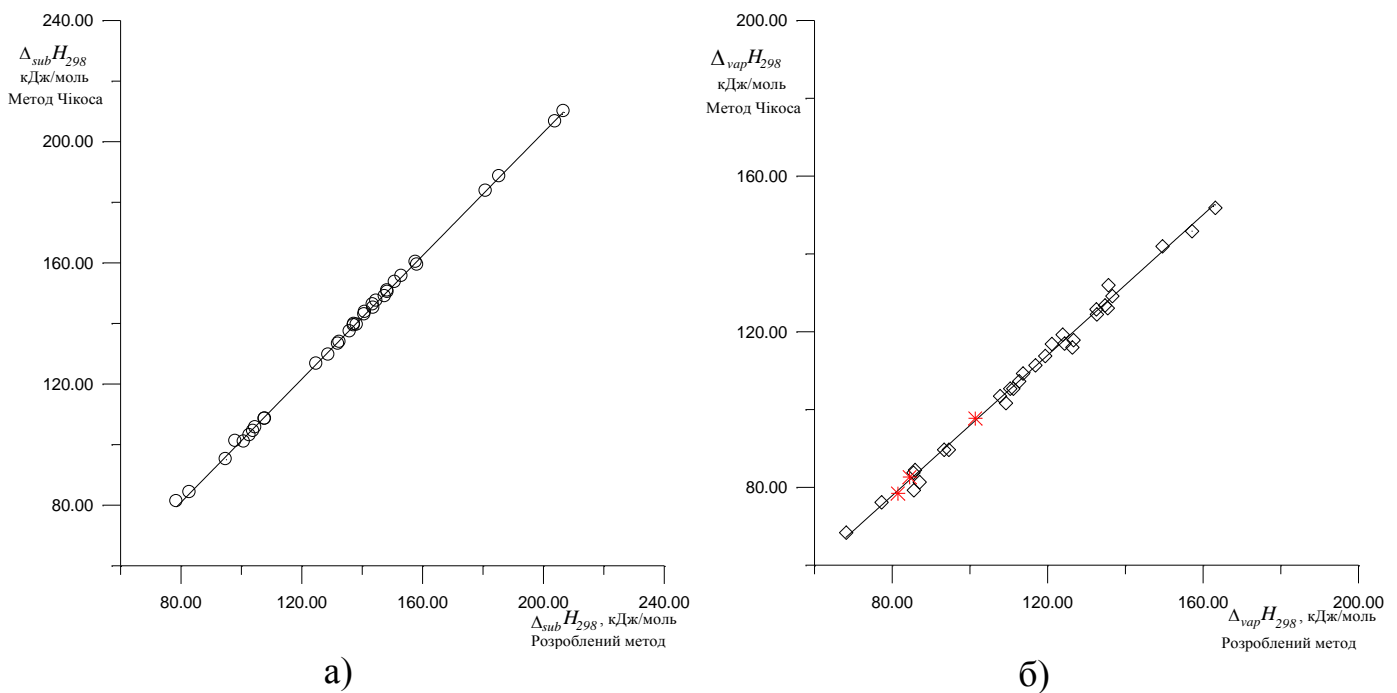


Рис.1. Порівняння ентальпій сублімації (а) та випаровування (б) досліджених речовин за 298 К, розрахованих за розробленим методом та методом Чікоса та Акрі.

На рис. 1(б)  $\diamond$  – значення ентальпій випаровування визначені за термогравіметричним аналізом;  $*$  – значення ентальпій випаровування, визначені ефузійним методом Кнудсена.

Пораховані величини  $\Delta_{s.f}H_{298}$  досліджених речовин співпадають, а отже запропоновані у разі простіші рівняння (1) та (2) можуть бути використані для перерахунку  $\Delta_{s.f}H$  до 298К.

Співпадіння перерахованих до 298 К величин, визначених за ефузійним та термогравіметричним методами, вказує на достовірність отриманих величин та підтверджує можливість застосування термогравіметричного методу аналізу для визначення  $\Delta_{vap}H$ .

Для перерахунку  $\Delta_{fus}H$  до 298 К запропоновано альтернативне рівняння (3), у якому зміна теплоємності в процесі плавлення розрахована за температури плавлення:

$$\Delta_{fus}H_T = \Delta_{fus}H_{T_{fus}} \left[ 1 + \frac{1}{1,35} \left( \frac{T - T_{fus}}{T_{fus}} \right) \right] \quad (3)$$

Рівняння (3) є універсальним, оскільки дозволяє перераховувати  $\Delta_{fus}H$  до будь-якої температури, а не тільки до 298 К; не потребує застосування жодних адитивних схем; у ньому враховано значення  $\Delta C_p$  за температури плавлення, що принципово правильніше, ніж  $\Delta C_p$ , визначене за 298 К, у методі Чікоса. Тому перерахунок  $\Delta_{fus}H$  досліджених речовин до 298 К (табл. 3) проводили лише за рівнянням (3), у цій таблиці наведено і рекомендовані величини  $\Delta_{sub}H$  та  $\Delta_{vap}H$  при 298 К.

Таблиця 3

Ентальпії фазових переходів досліджених речовин за 298 К, кДж/моль

Реч.	$\Delta_{sub}H_{298}$	$\Delta_{vap}H_{298}$	$\Delta_{fus}H_{298}$	Реч.	$\Delta_{sub}H_{298}$	$\Delta_{vap}H_{298}$	$\Delta_{fus}H_{298}$
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Похідні 5-(феніл)-фуран-2-карбальдегіду</i>				К-12	210,1±6,2	-	30,1±4,5
А-1	108,6±6,2	82,4±5,9	28,7±2,4	<i>Етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти та його похідні</i>			
А-2	133,9±3,7	84±12	27,6±2,0	Е-1	103,1±6,1	84,6±4,8	16,8±1,6
А-3	137,4±3,9	105,5±9,0	29,1±2,3	Е-2	84,3±4,5	110,0±5,9	28,5±1,9
А-4	108,5±4,9	92,1±8,5	23,6±1,3	Е-3	139,6±6,6	114,1±7,6	22,2±2,6
А-5	-	111,5±5,5	30,6±1,1	Е-4	149±8,1	129,2±5,5	26,7±1,6
А-6	145,2±4,1	108,3±4,7	26,3±4,9	Е-5	143,0±5,5	128,6±5,1	41,8±4,6
А-7	159,4±7,1	122±15	30,6±1,8	Е-6	153,7±8,5	130,8±7,8	52,1±3,6
А-8	129,7±2,9	106±11	26,6±1,7	Е-7	183,8±8,6	121,2±5,2	31,7±1,6
<i>Фуран-2-оксим та його похідні</i>				<i>2-Фурил-2-ціано-2-пропенамід та його похідні, пірол похідна</i>			
О-1	101±2,6	68,3±3,0	15,8±2,5	П-1	139,8±7,9	91,5±5,6	18,8±2,8
О-2	150,4±6,8	133,8±5,5	16,5±3,2	П-2	155,7±4,4	132,9±7,6	27,0±1,9
О-3	139,4±3,3	119,0±4,4	20,2±3,7	П-3	150,9±4,3	120,7±5,7	29,8±1,8
О-4	160,3±2,3	121,6±4,6	16,8±1,1	П-4	-	157,5±7,8	25,6±1,9
<i>Фуран-2-карбонова та фуран-2-акрилова кислоти та їх похідні</i>				П-5	-	151,5±9,7	32,2±2,9
К-1	92,8±2,3	76,7±3,5	18,9±1,1	Пі-1	95,2±2,0	-	18,2±1,9
К-2	104,5±5,0	85,2±3,7	18,2±1,3	<i>Естери 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової к-ти</i>			
К-3	147,5±6,2	130,8±8,9	23,9±1,1	МЕ-1	143,1±2,8	126,5±4,2	27,2±2,2
К-4	143,8±5,9	-	26,9±4,0	МЕ-2	157,2±2,9	135,6±5,9	30,1±1,6
К-5	146,3±5,6	-	26,8±4,0	МЕ-3	160,8±2,2	142,1±4,7	29,0±1,1
К-6	133,3±8,1	107,9±4,9	24,0±1,9				
К-7	126,7±4,4	116,6±9,8	22,7±1,1				

## Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8
К-8	-	-	32,0±4,8	ЕЕ-1	151,2±2,7	129,1±4,7	31,5±1,9
К-9	-	-	34,9±5,0	ЕЕ-2	177,1±4,8	152,8±9,8	34,9±1,7
К-10	206,7±3,2	145,8±7,7	19,0±1,1	ЕЕ-3	187,0±3,2	162,9±7,7	35,5±1,1
К-11	188,6±7,0	-	29,6±4,3				

Оскільки, для низки досліджених речовин  $\Delta_{sub}H$  не вдалося визначити за результатами ефузійних досліджень, то розрахунок даного параметру проводили за термодинамічним циклом фазових переходів за умови, що всі складові циклу зведено до температури 298 К. У нашому випадку значення  $\Delta_{fus}H$  визначено за  $T_{fus}$  методом диференційно-термічного аналізу, а  $\Delta_{vap}H$  - за температурного інтервалу з середнім значенням  $T_{av}$ . З цієї причини було проведено аналіз способів перерахунку. За першим способом (рівняння 4), перерахунок  $\Delta_{vap}H$  вели від середньої температури інтервалу ( $T_{av}$ ), за якого обчислено значення  $\Delta_{vap}H$  до  $T_{fus}$ , а перерахунок значень  $\Delta_{fus}H$  з  $T_{fus}$  до 298 К:

$$\Delta_{sub}H_{298} = (\Delta_{vap}H_{T_{av}} + \Delta_{vap}Cp_{298}(T_{av} - T_{fus})) + (\Delta_{fus}H_{T_{fus}} + \Delta_{fus}Cp_{298}(T_{fus} - 298)). \quad (4)$$

У другому, більш звичному способі, перерахунок  $\Delta_{vap}H$  ведеться з  $T_{av}$  до 298 К, а перерахунок величини  $\Delta_{fus}H$  з  $T_{fus}$  теж до 298 К, рівняння (5):

$$\Delta_{sub}H_{298} = (\Delta_{vap}H_{T_{av}} + \Delta_{vap}Cp_{298}(T_{av} - 298)) + (\Delta_{fus}H_{T_{fus}} + \Delta_{fus}Cp_{298}(T_{fus} - 298)). \quad (5)$$

Відмінність третього способу від попередніх полягає в тому, що значення  $\Delta_{vap}H$  розраховане за температурного інтервалу, максимально наближеного до  $T_{fus}$ , яка близька до температури потрійної точки. Тому можна припустити, що і значення  $\Delta_{vap}H$ , певною мірою, належить до цієї температури, рівняння (6):

$$\Delta_{sub}H_{T_{fus}} = \Delta_{vap}H_{T_{fus}} + \Delta_{fus}H_{T_{fus}} \quad (6)$$

Перерахунок  $\Delta_{sub}H$  до 298 К виконували за рівнянням (7),  $\Delta_{sub}Cp_{298}$  розрахована за рівнянням (2):

$$\Delta_{sub}H_{298} = \Delta_{sub}H_{T_{fus}} + \Delta_{sub}Cp_{298}(T_{fus} - 298) \quad (7)$$

Найбільша різниця між ефузійними дослідженнями та величинами  $\Delta_{sub}H$ , перерахованими до 298 К за трьома способами, спостерігається для першого способу перерахунку. За другим та третім способом перерахунку різниця між величинами  $\Delta_{sub}H$  менша. Проте, за третім способом для перерахунку  $\Delta_{sub}H$  необхідно враховувати лише  $\Delta_{sub}Cp_{298}$ , а не  $\Delta_{vap}Cp_{298}$  та  $\Delta_{fus}Cp_{T_{fus}}$ , які вноситимуть додаткові похибки в розрахунок. Крім того, розраховані за третім способом величини є подібні до усереднених величин, розрахованих за першим та другим способом. Розрахунок величин  $\Delta_{sub}H_{298}$  естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти проводили за третім способом (табл. 3).

Термоокисна деструкція, яка спостерігалась у процесі плавлення низки досліджених сполук (К-4, К-5, К-8, К-9, К-11, К-12 та Пі-1), унеможливила експериментальне визначення  $\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$ . Представлені у літературі аналітичні методи розрахунку приводять до різниці між експериментально визначеними та

розрахованими величинами до 15 кДж/моль. Це спонукало до пошуку нового, більш досконалого методу.

З цією метою було проаналізовано більше ста величин питомих ентропій плавлення ( $\Delta_{fus}S_{T_{fus}}$ ) і встановлено, що у межах певного класу речовин величина  $\Delta_{fus}S_{T_{fus}}$  є постійною (табл. 4).

Таблиця 4

Питомі ентропії плавлення органічних речовин за класами.

Класи органічних речовин	$\Delta_{fus}S$ , Дж/г·К
Нерозгалужені аліфатичні вуглеводні та їх функціональні похідні	0,713±0,048
Функціональні похідні ізомерних аліфатичних вуглеводнів	0,507±0,058
Аліциклічні вуглеводні та їх функціональні похідні	0,535±0,027
Ароматичні вуглеводні та їхні похідні	0,383±0,054
Пірол, імідазол, піразол та їхні похідні	0,460±0,032
Фуран та його похідні	0,521±0,029
Функціональні похідні арилфуранів	0,323±0,027
Піразин, піперидин, гідропіримидин та їх похідні	0,453±0,046

Це дозволило для оцінки величин  $\Delta_{fus}H$  запропонувати рівняння (8):

$$\Delta_{fus}H = \Delta_{fus}S \cdot M \cdot T_{fus} \quad (8)$$

У рівнянні використовуються середні значення зміни питомих ентропій плавлення ( $\Delta_{fus}S_{T_{fus}}$ ), визначені для різних класів речовин, температури плавлення ( $T_{fus}$ ) та молекулярні маси ( $M$ ) речовин для яких здійснюється розрахунок.

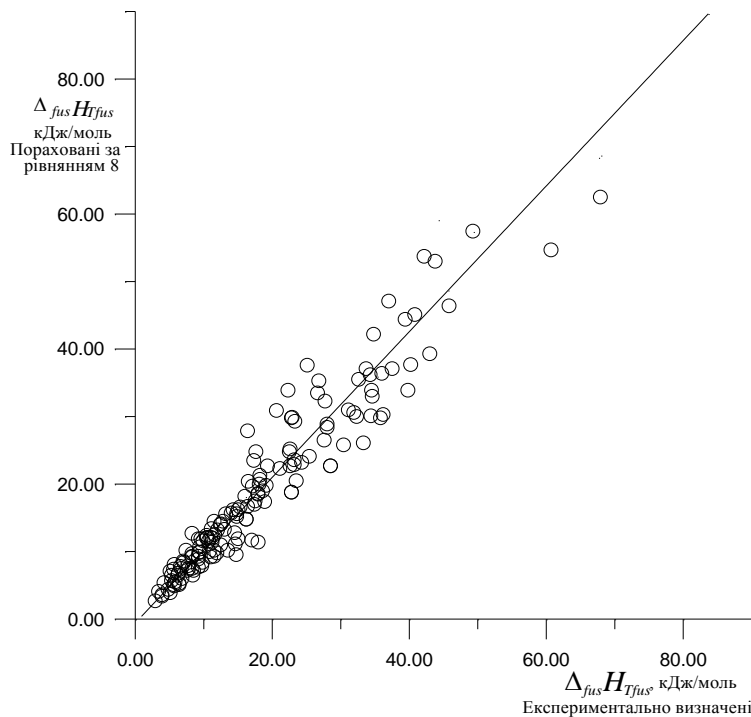


Рис. 2. Порівняння величин  $\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$  речовин, визначених експериментально, з розрахованими за запропонованим аналітичним методом.

$$\Delta_{fus}H_{T_{fus}(\text{calc})} = 0,993 \times \Delta_{fus}H_{T_{fus}(\text{exp})} + 0,600, \rho = 0,940$$

Для перевірки точності методу виконали розрахунок  $\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$  за рівнянням (8) для ста органічних речовин та здійснили їх порівняння з експериментальними (рис. 2).

Порівняльний аналіз результатів показав, що запропонований метод розрахунку дає змогу оцінити значення  $\Delta_{fus}H_{T_{fus}}$  з похибкою у межах 6 – 10 %. Така різниця між експериментально визначеними величинами та розрахованими за наведеним рівнянням є більш прийнятною у порівнянні з широко відомими методами Вальдена, Гамбіла та Джобака, відносна похибка яких становить 20 – 30 %.

Отже, запропонований метод є простим та може бути

використанам для оцінювання  $\Delta_{fus}H_{Tfus}$  різних класів речовин. За рівнянням (8) розраховано  $\Delta_{fus}H_{Tfus}$  досліджених речовин, котрі деструктують під час процесу плавлення, та перераховано їх значення до 298 К (табл. 3).

З великої кількості напівемпіричних методів розрахунку термодинамічних величин вибрані методи: Бенсона, Джобака, Лебедева-Мірошніченка, Домальського Салмона, Коуена. В цих методах вважається, що більшість властивостей складних молекул можна подати як суму відповідних внесків індивідуальних атомів чи зв'язків. Так для розрахунку  $\Delta_f H_{298}^0(g)$  був застосований найбільш розповсюджений метод групових внесків Бенсона. В методі молекули поділені на групи, в яких є центральний атом і враховане його перше оточення. Для розрахунку  $\Delta_f H_{298}^0(g)$  було додатково визначено типові для досліджених рядів речовин групові внески (табл. 5).

Таблиця 5

Визначені у роботі групові внески для розрахунку стандартних ентальпій утворення речовин у газоподібному стані за 298 К, (кДж/моль)

Група	$\Delta_f H_{298}^0$	Група	$\Delta_f H_{298}^0$	Група	$\Delta_f H_{298}^0$
Тетрагідро-піримідиновий цикл	22,4	$C_d-(C_d)(N)(H)$	31,9	$C_b-(C_b)_2(OCH_3)$	-146,0
		$C_d-(C_d)(C)(N)$	43,1	$C_b-(C_b)_2(NO_2)$	-0,5
		$C_d-(C_d)_2(O)$	43,3	$C_b-(C_b)_2(CH_3)$	-18,9
$C-(C_d)(H)_3$	-49,2	$C_d-(C_d)_2(CO)$	41,4	$CO-(N)_2$	-110,8
$C-(C_d)(N)(H)_2$	-61,9	$C_d-(C_d)(C_b)(O)$	61,8	$CO-(C_d)(N)$	-124,6
$C-(C_d)(C_b)(N)(H)$	123,6	$C_d-(C_d)(O)(CO)$	52,9	$N-(CO)(C_d)(H)$	-197,8
$C_d-(C_d)(CN)(CO)$	157,6	$C_d-(C_d)(H)(N-OH)$	33,4		

Експериментально визначені величини  $\Delta_f H_{298}^0(g)$  досліджених речовин порівнювали з розрахованими за груповими внесками (табл. 6).

Таблиця 6

Порівняння експериментально визначених значень ентальпій утворення досліджених речовин у газоподібному стані з розрахованими за адитивним методом Бенсона, кДж/моль

Речовина	$\Delta_f H_{298}^0(g)$		$\pm\Delta$	Речовина	$\Delta_f H_{298}^0(g)$		$\pm\Delta$
	експ.	розрах.			експ.	розрах.	
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Похідні 5-(феніл)-фуран-2-карбальдегіду</i>				К-12	-221,2±9,2	-254,7	33,5
А-1	-85,7±7,3	-45,7	40,0	<i>Етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти та його похідні</i>			
А-2	-64,1±8,1	-45,7	18,4				
А-3	-87±5,9	-45,7	41,3				
А-4	-135,3±6,8	-78,4	56,9	Е-1	-231,8±8,8	-231,8	0
А-5	-180±5,4	-205,5	25,5	Е-2	-113,6±7,1	-113,2	0,4
А-6	-111,7±7,8	-78,4	33,3	Е-3	-149±8,5	-145,9	3,1
А-7	-224,6±6,5	-205,5	19,1	Е-4	-104,8±7,2	-127,5	22,7
<i>Фуран-2-оксим та його похідні</i>				Е-5	-123,7±9,4	-127,5	3,8
				Е-6	-122±12	-127,5	5,5
О-1	6,4±3,5	6,4	0	Е-7	-155,3±9,9	-160,2	4,9

Продовження таблиці 6

1	2	3	4	5	6	7	8
О-2	137,3±7,9	110,7	26,6	2-Фурил-2-ціано-2-пропенамід та його похідні			
О-3	109,5±4,9	110,7	1,2				
О-4	110,6±5,7	110,7	0,1				
Фуран-2-карбонова та фуран-2-акрилова кислоти та їх похідні				П-1	-27,9±7,5	-27,9	0
				П-2	61,4±8,2	90,7	29,3
				П-3	22,4±5,9	58,0	35,6
К-1	-410,9±2,6	-409,9	1,0	Естери 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової к-ти			
К-2	-315,1±5,5	-359,0	43,9				
К-3	-302,2±9	-305,6	3,4	МЕ-1	-411,3±6,9	-410,5	0,8
К-4	-319,9±7,9	-305,6	14,3	МЕ-2	-424,6±4,8	-443,2	18,6
К-5	-321,7±9,2	-305,6	16,1	МЕ-3	-553,0±4,3	-570,3	17,3
К-6	-337±11	-337,3	0,3	ЕЕ-1	-445,4±5,6	-446,1	0,6
К-7	-376,7±5,9	-370,4	6,3	ЕЕ-2	-454,5±5,9	-478,8	24,3
К-10	-192±6,2	-254,7	62,7	ЕЕ-3	-574,4±6,0	-605,9	31,5
К-11	-224,3±9	-254,7	30,4				

Для більшості досліджених речовин спостерігається відмінність між експериментально визначеними та розрахованими значеннями  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  (табл. 5). Така відмінність пов'язана з тим, що даний метод не враховує поправок на позиційну ізомеризацію та здатність до внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій, напружень чи стабілізації молекул, присутніх у досліджених речовинах.

Співпадіння між порахованими та експериментально визначеними величинами  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  свідчить про те, що при розрахунку групових внесків до адитивної схеми Бенсона більшість напружень та взаємодій було враховано, оскільки останні були розраховані із зазначених речовин або речовин, які містять аналогічні структурні елементи.

Емпіричний метод Джобака ґрунтується на принципі, що будова хімічних компонентів завжди однакова в багатьох різних молекулах. Джобак припускає, що між групами відсутні взаємодій, через що адитивні внески, не враховують ближнього оточення та взаємодії між ними. Така універсальність методу вважається перевагою, адже для розрахунку термодинамічних параметрів складних речовин достатня незначна кількість стандартних групових внесків. Проте, ігнорування властивостей оточення, негативно впливає на точність розрахунків. Розраховані за цим методом величини  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  порівнювали з експериментально визначеними (рис. 3).

Очікувано, що застосування цього методу для оцінювання  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  оксимів малоєфективне, адже відмінність між розрахованими значеннями та експериментально визначеними сягає від 221 кДж/моль для сполуки О-2 до 169 кДж/моль для О-1. Така розбіжність результатів притаманна й іншим речовинам цього класу, наприклад, розбіжність у 130 кДж/моль спостерігається для ацетальдоксима та циклогексаноноксима. Очікувано, метод Джобака, попри його простоту, як правило, не прийнятний для оцінки  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  досліджених речовин.

Розраховані значення  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  за цим методом для фуранів та арилфуранів нижчі від експериментально визначених, а для тетрагідропіримідинів – вищі.

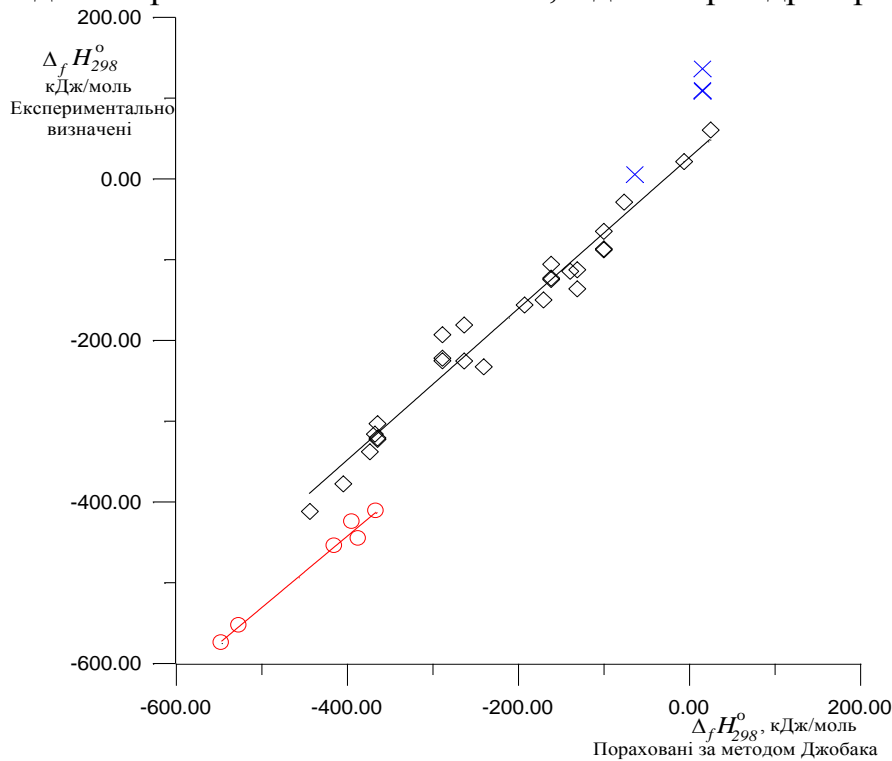


Рис. 3. Порівняння експериментально визначених ентальпій утворення досліджених речовин у газоподібному стані зі значеннями, розрахованими за адитивним методом Джобака.  $\diamond$  – точки, що належать речовинам фуранового та арилфуранового ряду;  $\times$  – точки, що належать дослідженим оксимами;  $\circ$  – точки, що належать естерам 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти.

Адитивний метод групових внесків Лебедєва-Мірошніченка, дає змогу розрахувати значення ентальпій випаровування за 298 К. Відсутні групові внески для розрахунку  $\Delta_{\text{vap}} H_{298}$  у базовій схемі розраховані за надійними значеннями  $\Delta_{\text{vap}} H_{298}$  речовин, які містять подібні фрагменти (табл. 7).

Таблиця 7

Визначені у роботі групові внески для розрахунку  $\Delta_{\text{vap}} H_{298}$ , кДж/моль

Груповий внесок	$X_i$	Груповий внесок	$X_i$	Груповий внесок	$X_i$
O-(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub>	8,7	C <sub>b</sub> -(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> )	19,0	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(CN)(CO)	25,5
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (H)	4,5	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(CO)(O)	3,1	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(H)(N <sub>oks</sub> )+N <sub>oks</sub> -(C <sub>d</sub> )(OH)	32,5
C <sub>b</sub> -(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (H)	5,7	C <sub>d</sub> -(C)(Cd)(O)	2,6	CO-(C <sub>d</sub> )(O)+O-(CO)(C)	20,4
CO-(C <sub>d</sub> )(H)	20,4	C <sub>b</sub> -(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> )	26,5	CO-(C <sub>b</sub> )(O)+O-(CO)(C)	19,8
C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> ) <sub>2</sub> (O)	1,8	C <sub>b</sub> -(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	8,5	CO-(C <sub>d</sub> )(N)+N-(CO)(H) <sub>2</sub>	53,0
C-(C <sub>d</sub> )(H) <sub>3</sub>	5,7	C <sub>d</sub> -(C <sub>d</sub> )(C <sub>b</sub> )(O)	-7,4	Фурановий цикл	5,3
C <sub>b</sub> -(C <sub>b</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>d</sub> )	4,3				

У таблиці 8 представлено результати порівняння експериментально визначених та перерахованих до 298 К величин  $\Delta_{\text{vap}} H$  з розрахованими за адитивним методом та відхилення між значеннями ( $\Delta$ ).

Розраховані значення  $\Delta_{\text{vap}} H_{298}$  здебільшого збігаються з визначеними експериментально. Мінімальне відхилення між розрахованими та експериментально визначеними значеннями спостерігається для етилових естерів 2-ціано-[2-фуран]акрилової кислоти. Такий збіг величин пов'язаний з тим, що

сполуки цього ряду містять лише електроноакцепторні замісники, які не здатні до утворення міжмолекулярних взаємодій, котрі б істотно змінювали значення  $\Delta_{\text{vap}}H_{298}$ .

Таблиця 8

Порівняння експериментальних та порахованих за адитивними методом Лебедева-Мірошниченка  $\Delta_{\text{vap}}H_{298}$ , кДж/моль

Речовина	$\Delta_{\text{vap}}H_{298}$		$\pm\Delta$	Речовина	$\Delta_{\text{vap}}H_{298}$		$\pm\Delta$
	експ.	розрах.			експ.	розрах.	
<i>Похідні 5-(феніл)-фуран-2-карбальдегіду</i>				К-6	107,9±4,9	110,3	2,4
А-1	82,4±5,9	92,7	10,3	К-7	116,6±9,8	113,1	3,5
А-2	84±12	92,7	8,5	К-10	145,8±7,7	126,2	19,6
А-3	105,5±9	92,7	12,8	<i>Етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти та його похідні</i>			
А-4	92,1±8,5	95,5	3,4				
А-5	111,5±5,5	106,0	5,5	Е-1	84,6±4,8	87,4	2,8
А-6	108,3±4,7	95,5	12,8	Е-2	110±5,9	109,7	0,3
А-7	122±15	106	16,3	Е-3	114,1±7,6	112,5	1,6
А-8	106±11	98,3	7,3	Е-4	129,2±5,5	130,5	1,3
<i>Фуран-2-оксим та його похідні</i>				Е-5	128,6±5,1	130,5	1,9
О-1	68,3±3	60,4	7,9	Е-6	130,8±7,8	130,5	0,3
О-2	133,8±5,5	103,5	30,3	Е-7	121,2±5,2	133,3	12,1
О-3	119±4,4	103,5	15,5	<i>2-Фурил-2-ціано-2-пропенамід та його похідні</i>			
О-4	121,6±4,6	103,5	18,1				
<i>Фуран-2-карбонова та фуран-2-акрилова кислоти та їх похідні</i>				П-1	91,5±5,6	110,9	19,4
				П-2	132,9±7,6	133,2	0,3
К-1	76,7±3,5	76,8	0,1	П-3	120,7±5,7	136,0	15,3
К-2	85,2±3,7	83,1	2,1	П-4	157,5±7,8	154,0	3,5
К-3	130,8±8,9	119,9	10,9	П-5	151,5±9,7	156,8	5,3

Виявлена незначна відмінність між експериментально визначеними і розрахованими значеннями  $\Delta_{\text{vap}}H_{298}$  для сполук, які є похідними лише фурану, або арилфурану і не містять нітрогрупу біля бензенового кільця. Присутність нітрогрупи неоднозначно впливає на властивості речовин.

Для розрахунку ентальпій утворення речовин у конденсованому стані  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$  використані методи Коуена, Домальського та Салмон, які є репліками методу групової адитивності Бенсона.

Порівняння експериментально визначених ентальпій утворення досліджуваних речовин у конденсованому стані від значень, розрахованих за методами групових внесків Домальського, Коуена та Салмон (рис. 4) показує, що жоден з методів не забезпечує повного співпадіння результатів. Максимально наближеними до експериментальних значень  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$  виявились величини тетрагідропіримідинів, розрахованих за методами Салмон та Домальського. Розраховані  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$  похідних фуранів та арилфуранів за методом Салмон є дещо вищі від експериментально визначених величин. Метод Коуена не містить групових внесків для розрахунку  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$  азотвмісних речовин. При розрахунку  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$  за

даним методом сполук фуранового та арилфуранового рядів спостерігалась відмінність між експериментально визначеними та розрахованими величинами. Ми пояснюємо це тим, що схема не враховує поправок на позиційну ізомеризацію, а самі групові внески схеми оцінені приблизно. Пораховані за методом Домальського величини  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$  для речовин, які містять полярні функціональні групи подібні до експериментально визначених.

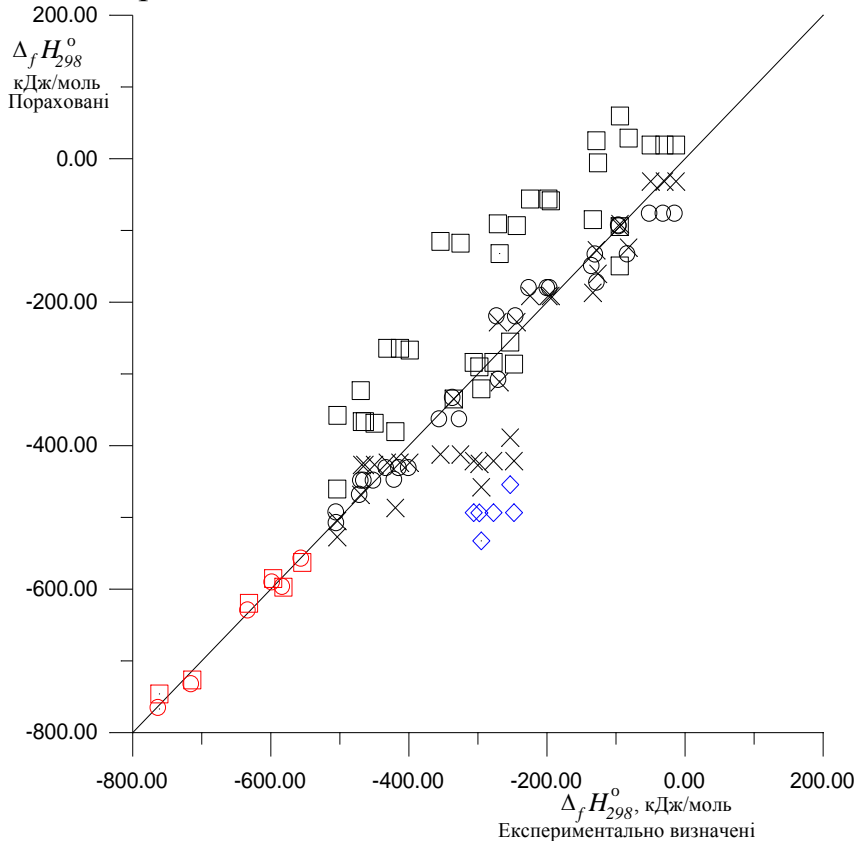


Рис. 4. Порівняння експериментально визначених ентальпій утворення досліджуваних речовин у конденсованому стані від значень, розрахованих для речовин фуранового та арилфуранового ряду за адитивним методом:  $\circ$  – Домальського,  $\times$  – Коуена та  $\square$  – Салмон; для естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти за методами:  $\circ$  – Домальського та  $\square$  – Салмон;  $\diamond$  – точки, що належать етиловим естерам 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти за методом Домальського.

Для розрахунку  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$  також застосовано метод заміни фрагментів. За цим методом певний фрагмент у початковій сполуці замінюють іншим необхідним фрагментом, визначеним з іншої речовини. На рис. 5 наведено приклад такого розрахунку.

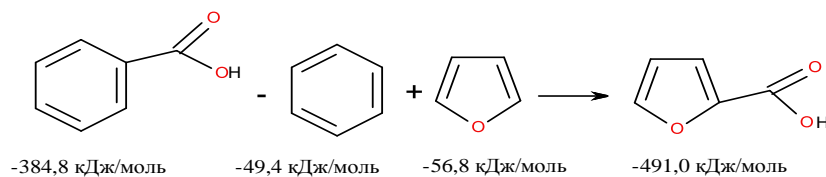
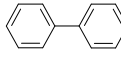



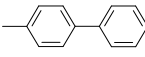

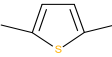
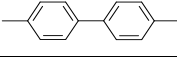

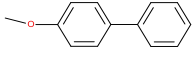


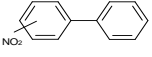



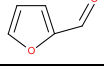

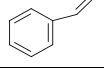
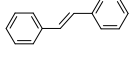

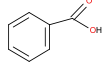


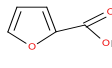
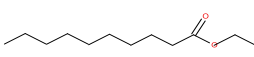
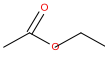
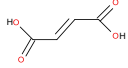
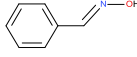
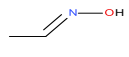


Рис. 5. Схема розрахунку ентальпії утворення фуран-2-карбонової кислоти у твердому стані

Величини фрагментів, які наведені у табл. 9, розраховували з експериментально визначених величин  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(cr)$  та припускали, що величина, яка припадає на зміну ізомеризації у *орто*-, *мета*- та *пара*-положенні стосовно сусіднього бензенового кільця у фрагментів з метальною та оксиметильною групами біля бензойного кільця, лежить у межах похибки, а розраховані величини фрагментів однакові для усіх ізомерів.

Значення ентальпій утворення речовин та визначених фрагментів у твердому стані, кДж/моль

Речовина	$\Delta_f H_{298}^0$	Фрагм.	$\Delta_f H_{298}^0$	Речовина	$\Delta_f H_{298}^0$	Фрагм.	$\Delta_f H_{298}^0$
	98,8		49,4		-56,8		-56,8
	58,0		8,5		59,3	-CH <sub>3</sub>	-33,0
	16,2				-95,6		
	-67,1		-116,5		22,0		
	o-		o-		-202,1		-251,2
	m-		m-		-182,7		-125,1
	p-		p-		-75,2		
	136,0		37,2		-384,8		-435,0
	277,2		178,4		-503,7		
	-651,1		-428,2		-811,0		
	25,0		-24,1				

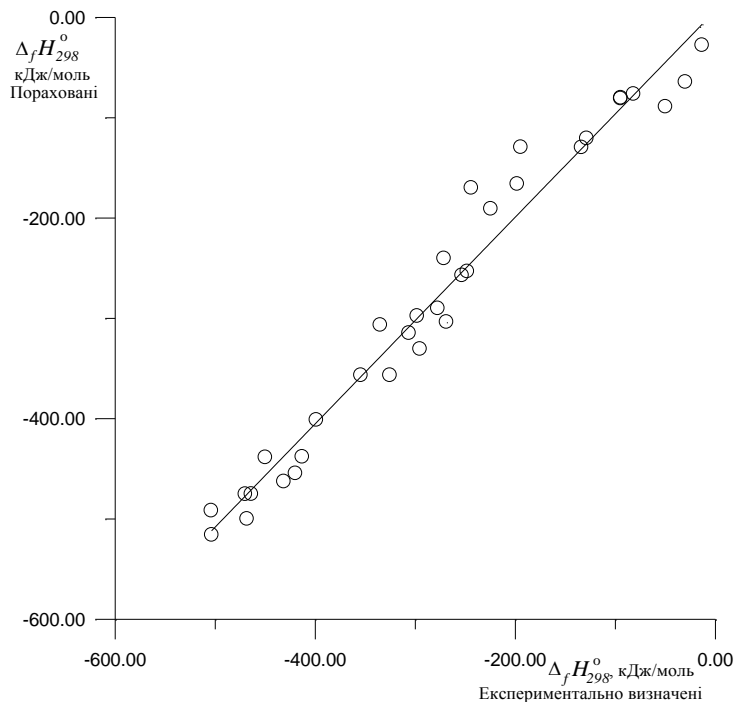


Рис. 6. Порівняння ентальпій утворення досліджених речовин у конденсованому стані визначених експериментально та розрахованими за фрагментарним методом.

Порівняння розрахованих за методом заміни фрагментів величин  $\Delta_f H_{298}^0$  у твердому стані з експериментально визначеними (рис. 6) показує існування розбіжностей, проте останні є меншими у порівнянні з визначеними попередньо за методами Домальського, Коуена та Салмон. Тут варто зазначити, що жодна з наведених схем не враховує присутніх у досліджених речовинах внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій.

З метою оцінки надлишкової енергії порівнювали експериментально визначені значення  $\Delta_f H_{298}^0(g)$  зі значеннями  $\Delta_f H_{298}^0(g)$  алканів без відповідних енергій.

Під надлишковою енергією ми розуміємо всі енергії, які приводять до відхилення від адитивності, як, наприклад, енергії напруження, стабілізації, внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій. Оскільки алканів з однаковим розміром молекул, як у досліджуваних речовин не існує, виникла необхідність у розрахунку значення  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  гіпотетичного алкану з однаковою молекулярною масою, як у досліджених речовинах. Для розрахунку величини  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  гіпотетичного алкану було проаналізовано залежність  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  лінійних алканів від їх молекулярної маси, за результатами якого отримано рівняння (9), згідно з яким розраховували  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  гіпотетичного алкану (табл. 10).

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(g) = -1,471 \cdot M - 40,581 \quad (9)$$

У табл. 10 також наведено  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  досліджених речовин та сумарні значення надлишкових енергій ( $E_{\Sigma}$ ), що притаманні дослідженим речовинам, як різницю між  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(g)$  експериментально визначених величин та гіпотетичного алкану.

Таблиця 10

Надлишкові енергії взаємодій у досліджених речовинах, кДж/моль

Реч.	$\Delta_f H_{298}^{\circ}, g$		$E_{\Sigma}$	Реч.	$\Delta_f H_{298}^{\circ}, g$		$E_{\Sigma}$
	Експ.	Гіп. алк.			Експ.	Гіп. алк.	
<i>Похідні 5-(феніл)-фуран-2-карбальдегіду</i>				К-12	-221,2±9,2	-421,9	200,7
А-1	-85,7±7,3	-361,5	275,8	<i>Етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти та його похідні</i>			
А-2	-64,1±8,1	-361,5	297,4				
А-3	-87±5,9	-361,5	274,5				
А-4	-135,3±6,8	-380,7	245,4				
А-5	-180±5,4	-404,2	224,2	Е-1	-231,8±8,8	-321,8	90,0
А-6	-111,7±7,8	-380,7	269,0	Е-2	-113,6±7,1	-433,7	320,1
А-7	-224,6±6,5	-404,2	179,6	Е-3	-149±8,5	-454,4	305,4
<i>Фуран-2-карбонова та фуран-2-акрилова кислоти та їх похідні</i>				Е-4	-104,8±7,2	-479,3	374,5
				Е-5	-123,7±9,4	-479,3	355,6
				Е-6	-122±12	-479,3	357,3
				Е-7	-155,3±9,9	-520,6	365,3
К-1	-410,9±2,6	-205,5	-205,4	<i>2-Фурил-2-ціано-2-пропенамід та його похідні</i>			
К-2	-315,1±5,5	-243,8	-71,3				
К-3	-302,2±9	-383,6	81,4				
К-4	-319,9±7,9	-383,6	63,7	П-1	-27,9±7,5	-279,1	251,2
К-5	-321,7±9,2	-383,6	61,9	П-2	61,4±8,2	-391	452,4
К-6	-337±11	-338	1,0	П-3	22,4±5,9	-411,7	434,1
К-7	-376,7±5,9	-358,7	-18,0	<i>Естери 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової к-ти</i>			
К-10	-192±6,2	-421,9	229,9				
К-11	-224,3±9	-421,9	197,6	МЕ-1	-411,3±6,9	-402,8	-8,5
<i>Фуран-2-оксим та його похідні</i>				МЕ-2	-424,6±4,8	-423,5	-1,1
				МЕ-3	-553,0±4,3	-447,0	-106,0
О-1	6,4±3,5	-204,0	210,4	ЕЕ-1	-445,4±5,6	-423,0	-22,4
О-2	137,3±7,9	-382,1	519,4	ЕЕ-2	-454,5±5,9	-444,1	-10,4
О-3	109,5±4,9	-382,1	491,6	ЕЕ-3	-574,4±6,0	-467,6	-106,8
О-4	110,6±5,7	-382,1	492,7				

Результати розрахунку (табл. 10) вказують, що дослідженим речовинам притаманні вагомні значення  $E_{\Sigma}$ .

Оскільки при визначенні  $\Delta_{vap}H$  відбувається руйнування всіх міжмолекулярних зв'язків, зумовлених дисперсійними, диполь-дипольними і водневими взаємодіями, то, прирівнявши значення  $\Delta_{vap}H$  до відповідних значень лінійних алканів з такою самою молекулярною масою, можна визначити енергію диполь-дипольних взаємодій ( $E_{dip}$ ) і водневого зв'язку ( $E_H$ ).

Розрахунок  $\Delta_{vap}H$  гіпотетичних алканів здійснювали за наведеним алгоритмом розрахунку  $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ ,  $g$  з використанням рівняння (10):

$$\Delta_{vap}H_{298}^{\circ} = 0,358 \cdot M + 0,436 \quad (10)$$

Результати розрахунку величин  $\Delta_{vap}H_{298}$  гіпотетичних алканів за рівнянням (10) наведено у табл. 11. У цій таблиці також наведено експериментально визначені значення  $\Delta_{vap}H_{298}^{\circ}$  досліджених речовин та розраховані значення енергій ( $E_{dip}$ ) та ( $E_H$ ).

Таблиця 11

Значення енергій диполь-дипольних взаємодій та водневого зв'язку досліджених речовин у рідкому стані за 298 К, кДж/моль

Реч.	$\Delta_{vap}H_{298}^{\circ}$		$E_{dip} + E_H$	Реч.	$\Delta_{vap}H_{298}^{\circ}$		$E_{dip} + E_H$
	Експ.	Гіп. алк.			Експ.	Гіп. алк.	
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Похідні 5-(феніл)-фуран-2-карбальдегіду</i>				<i>Фуран-2-карбонова та фуран-2-акрилова кислоти та їх похідні</i>			
А-1	82,4±5,9	78,2	4,2	К-1	76,7±3,5	40,2	36,5
А-2	84±12	78,2	5,8	К-2	85,2±3,7	49,9	35,3
А-3	105,5±9,0	78,2	27,3	К-3	130,8±8,9	83,6	47,2
А-4	92,1±8,5	82,8	9,3	К-6	107,9±4,9	72,7	35,2
А-5	111,5±5,5	88,9	22,6	К-7	116,6±9,8	77,5	39,1
А-6	108,3±4,7	82,8	25,5	К-10	145,8±7,7	93,4	52,4
А-7	122±14	88,9	33,0				
<i>Фуран-2-оксим та його похідні</i>				<i>2-Фурил-2-ціано-2-пропенамід та його похідні</i>			
О-1	68,3±3,0	40,2	28,1	П-1	91,5±5,6	58,3	33,2
О-2	133,8±5,5	83,2	50,6	П-2	132,9±7,6	85,4	47,5
О-3	119,0±4,4	83,2	35,8	П-3	120,7±5,7	90,7	30,0
О-4	121,6±4,6	83,2	38,4	П-4	157,5±7,8	102,1	55,4
<i>Етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти та його похідні</i>				П-5	151,5±9,7	107,1	44,4
				<i>Естери 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової к-ти</i>			
Е-1	84,6±4,8	68,7	15,9	МЕ-1	126,5±4,2	88,6	37,9
Е-2	110±5,9	96,3	13,7	МЕ-2	135,6±5,9	93,6	42,0
Е-3	114,1±7,6	101,7	12,4	МЕ-3	142,1±4,7	99,4	42,7
Е-4	129,2±5,5	107,4	21,8	ЕЕ-1	129,1±4,7	93,6	35,5
Е-5	128,6±5,1	107,4	21,2	ЕЕ-2	152,8±9,8	98,6	54,2
Е-6	130,8±7,8	107,4	23,4	ЕЕ-3	162,9±7,7	104,3	58,6
Е-7	121,2±5,2	117,5	3,7				

Отримані результати розрахунку (табл. 11) вказують на існування у досліджених речовин достатньо сильних взаємодій. Зокрема, для кислот (К-1, К-2, К-6 та К-7), молекули яких не містять нітрогрупи, величина взаємодій близька до величини водневого зв'язку, який притаманний кислотам. Зокрема, для кислот (К-1, К-2, К-6 та К-7), молекули яких не містять нітрогрупи, величина взаємодій становить 35,1–39,1 кДж/моль і є близькою до величини водневого зв'язку (30,5 кДж/моль), який притаманний кислотам.

Значення взаємодій орто-нітрофенільних похідних фуран-2-карбонової та фуран-2-акрилової кислот дещо вищі, за рахунок нітрогрупи, для якої значення диполь-дипольних взаємодій близьке до 12 кДж/моль. Досліджені речовини окрім вищезгаданих груп, також містять амідну, альдегідну, нітрильну, оксимну та естерну групи. Так, у літературних джерелах наведено величини  $E_{dip} + E_H$  лише для нітрильної (7,1 – 10,5 кДж/моль) та альдегідної (5,0 – 6,7 кДж/моль) функціональної групи, тому, з метою оцінки даних величин для інших функціональних груп, за наведеним алгоритмом було проведено такий розрахунок з використанням експериментально визначених  $\Delta_{vap}H_{298}^o$  речовин з відповідними функціональними групами. Результати розрахунку наведені в табл.12.

Таблиця 12

Стандартні ентальпії диполь-дипольних взаємодій та водневих зв'язків у альдегідів, кислот, оксимів, амідів, нітрилів та естерів у рідкому стані за 298 К, кДж/моль

Клас речовин	$E_{dip} + E_H$							Середнє $\pm 2,5$
	$M, \text{ г/моль}$							
	44	58	72	86	100	114	128	
R–C(O)OR	–	–	5,8	3,1	3,5	2,0	–	3,4
R–CN	17,2	15,1	12,8	13,8	12,7	–	–	14,3
R–C(O)H	10,7	8,7	6,9	7,3	6,2	6,5	–	7,7
R–C(O)OH	–	30,6	28,3	26,3	29,4	30,5	–	29,0
R–C(O)NH <sub>2</sub>	–	42,6	40,8	40,9	–	–	–	41,5
R=N–OH	–	26,6	25,9	26,3	–	–	–	26,3
R–NO <sub>2</sub>	–	–	14,9	11,7	11,9	–	10,4	12,2

Розраховані значення енергій  $E_{dip} + E_H$  за описаним алгоритмом для нітросполук, кислот та альдегідів співпадають зі значеннями, наведеними у літературі. Таким чином, наведений алгоритм розрахунку можна використовувати для оцінки  $E_{dip} + E_H$  речовин.

Величини розрахованих енергій  $E_{dip} + E_H$  досліджених у роботі речовин здебільшого співпадають з величинами, розрахованими для лінійних представників (табл. 11). Для сполук, котрі в орто- положенні містять нітрогрупу (О-2; К-3; К-10) притаманний надлишок енергії у 12 кДж/моль, який припадатиме на взаємодію нітро- та гідроксильної груп. Для естерів значення  $E_{dip} + E_H$  співпадають з величинами притаманними  $E_{dip} + E_H$  для нітрилів та естерів (сполуки Е-1 – Е-3) та для нітропохідних (сполуки Е-4 – Е-6). Проте, для орто-нітропохідної речовини Е-4,

надлишок енергії у 12 кДж/моль не спостерігається, оскільки у цьому ряді речовин гідроксильний фрагмент відсутній.

Для альдегідів (А-1, А-2 та А-4), амідів та речовини (Е-7) розраховане значення  $E_{dip} + E_H$  нижче від сумарної величини енергій, яка притаманна функціональним групам.

Значення зміни термодинамічних параметрів процесів ізомеризації розраховували як різницю параметрів речовин з відмінними позиціями замісників біля бензойного кільця (табл. 13).

Таблиця 13

Зміни термодинамічних параметрів ізомеризації досліджуваних речовин, кДж/моль

Речовина	Перехід	$\Delta\Delta_f H_{298}^0$ (сг)	$\Delta\Delta_{sub} H_{298}$	$\Delta\Delta_{vap} H_{298}$	$\Delta\Delta_f H_{298}^0$ (г)
А-1–А-3	<i>o</i> - → <i>m</i> -	-3,6	25,3	1,6	21,6
	<i>o</i> - → <i>n</i> -	-30	28,8	23,1	-1,3
	<i>m</i> - → <i>n</i> -	-26,4	3,5	21,5	-22,9
О-2–О-4	<i>o</i> - → <i>m</i> -	-16,8	-11	-14,8	-27,8
	<i>o</i> - → <i>n</i> -	-36,6	9,9	-12,2	-26,7
	<i>m</i> - → <i>n</i> -	-19,8	20,9	2,6	1,1
К-3–К-5	<i>o</i> - → <i>m</i> -	-14	-3,7	-	-17,7
	<i>o</i> - → <i>p</i> -	-18,3	-1,2	-	-19,5
	<i>m</i> - → <i>p</i> -	-4,3	2,5	-	-1,8
К-10–К-12	<i>o</i> - → <i>m</i> -	-14,2	-18,1	-	-31,7
	<i>o</i> - → <i>p</i> -	-32,6	3,4	-	-28,6
	<i>m</i> - → <i>p</i> -	-18,4	21,5	-	3,1
Е-4–Е-6	<i>o</i> - → <i>m</i> -	-29,6	10,7	-0,6	-18,9
	<i>o</i> - → <i>p</i> -	-58,3	40,8	1,6	-17,2
	<i>m</i> - → <i>p</i> -	-28,7	30,1	2,2	1,7

Отримані результати розрахунку підтверджують складну будову досліджених речовин та можливість утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між нітрогрупою в *орто*-положенні бензойного кільця з функціональними групами фуранового кільця у другому положенні. Величини енергій зв'язків становлять 20 – 25 кДж/моль.

У п'ятому розділі «Термодинамі властивості розчинів досліджених речовин у органічних розчинниках» розглянуто термодинамічні властивості розчинів досліджених речовин у ацетонітрилі, етилацетаті, бензені, пропан-2-оні та пропан-2-олі.

Дослідження розчинності проводили гравіметричним методом. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили у режимах підвищення та пониження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення стану близького до рівноважного.

За експериментально визначеною температурною залежністю розчинності розраховували диференційні зміни ентальпії ( $\Delta_{sol} H^0$ ) та ентропії ( $\Delta_{sol} S^0$ ) розчинення, за якими розраховували зміни ентальпії ( $\Delta_{mix} H^0$ ) та ентропії ( $\Delta_{mix} S^0$ ) змішування (сольватації) компонентів за рівняннями (11) та (12).

$$\Delta_{sol} H^0 = \Delta_{fus} H^0 + \Delta_{mix} H^0 \quad (11)$$

$$\Delta_{sol}S^{\circ} = \Delta_{fus}S^{\circ} + \Delta_{mix}S^{\circ} \quad (12)$$

У табл. 14 наведено результати розрахунку термодинамічних параметрів розчинення та змішування досліджених речовин у етилацетаті.

Таблиця 14

Термодинамічні параметри розчинення та змішування досліджених речовин у етилацетаті за 298 К

Речовина	$\Delta_{sol}H$ , кДж/моль	$\Delta_{sol}S$ , Дж/моль К	$\Delta_{mix}H$ , кДж/моль	$\Delta_{mix}S$ , Дж/моль К	$\Delta_{mix}G$ , кДж/моль
<i>Похідні 5-(феніл)-фуран-2-карбальдегіду</i>					
A-1	27,6±1,0	65,1±3,2	-1,1±2,6	-11,4±7,2	2,3±2,6
A-2	22,8±1,0	32,6±3,2	-5,3±2,2	-29,3±5,7	3,4±2,2
A-3	26,3±1,6	33,8±5,0	-2,4±2,9	-20,1±7,0	3,6±2,9
A-4	28,5±2,5	60,9±8,2	4,9±2,8	0±8,9	4,9±2,8
A-5	25,5±0,83	55,3±2,7	-5,1±1,4	-25,4±4,0	2,5±1,4
<i>Фуран-2-оксим та його похідні</i>					
O-2	17,61±0,52	35,4±1,7	1,1±3,2	-3±8,0	2,0±3,2
O-3	23,21±0,43	36,7±1,4	3,0±3,7	-5,5±8,6	4,6±3,7
O-4	17,86±0,69	20,0±2,2	1,1±1,4	-14,5±3,4	5,4±1,4
<i>Фуран-2-карбонова та фуран-2-акрилова кислоти та їх похідні</i>					
K-1	15,54±0,62	35,5±2,1	-3,3±1,3	-9,5±3,4	-0,4±1,3
K-2	19,67±0,55	44,0±1,8	1,5±1,9	2,0±4,8	0,9±1,9
K-3	29,9±1,0	50,4±2,9	6,0±1,5	7,1±3,6	3,9±1,5
K-4	32,04±0,99	49,9±2,9	5,1±4,1	6,3±8,0	3,3±4,1
K-5	39,05±0,86	73,2±2,7	12,3±4,1	29,1±8,1	3,6±4,1
K-6	17,24±0,34	26,9±1,1	-6,8±1,9	-21,3±4,3	-0,4±1,9
K-7	20,6±1,1	20,3±3,6	-2,1±1,6	-18,8±4,2	3,5±1,6
K-8	31,52±0,91	40,2±2,8	-0,5±4,9	-7,0±9,1	1,6±4,9
K-9	28,1±1,1	45,5±3,4	-6,8±5,1	-13±10	-3±5,1
K-10	18,7±0,9	23,4±2,9	-0,3±1,4	-16,0±3,8	4,5±1,4
<i>Етиловий естер 2-ціано-[2-фуран] акрилової кислоти та його похідні</i>					
E-1	30,14±0,74	82,0±2,4	13,3±1,8	36,8±5,0	2,4±1,8
E-2	28,66±0,57	65,8±2,0	0,2±2,0	-4,7±5,3	1,6±2,0
E-3	31,33±0,91	70,5±2,9	9,0±2,8	14,6±7,4	4,7±2,8
E-4	36,41±0,81	75,0±2,6	9,7±1,8	17,7±4,4	4,4±1,8
E-5	36,82±0,72	57,5±2,2	-5,0±4,7	-19,1±9,7	0,7±4,7
E-6	43,5±2,0	65,3±5,9	-8,6±4,1	-19,9±9,2	-2,7±4,1
E-7	27,54±0,67	50,1±2,2	-4,2±1,7	-20,1±4,3	1,8±1,7
<i>2-Фурил-2-ціано-2-пропенамід та його похідні</i>					
П-1	18,7±1,1	26,9±3,8	-0,1±3,0	-14,7±7,5	4,3±3,0
П-2	23,35±0,42	23,3±1,3	-3,7±1,8	-27,2±3,9	4,5±1,8
П-3	19,24±0,51	18,5±1,7	-10,5±1,8	-40,7±4,1	1,7±1,8
П-5	24,87±0,76	25,7±2,3	-8,0±2,1	-35,7±4,8	2,6±2,1

Розраховані значення  $\Delta_{sol}H$  досліджених речовин у ряді вибраних розчинників різняться у межах 20-30 кДж/моль. Так, значення  $\Delta_{sol}H$  речовин в ацетонітрилі знаходяться у межах 22 – 46 кДж/моль, у бензені 20 – 50 кДж/моль, у етилацетаті 18 – 39 кДж/моль, у пропан-2-оні 10 – 28 кДж/моль та у пропан-2-олі 14 – 65 кДж/моль. Така подібність  $\Delta_{sol}H$  пов'язана із подібним характером взаємодії між розчинником та розчиненою речовиною.

Значення  $\Delta_{mix}H^o$  визначаються різницею енергії міжмолекулярних зв'язків, які розриваються у початкових речовинах та утворенням нових при їх змішуванні. Молекули досліджених речовин є поліфункціональні, більшість з них біля бензенового кільця містять полярну нітрогрупу, а біля фуранового, залежно від класу сполук – карбонільну, карбоксильну, нітрильну, оксимну або амідну групи, тому деякі з наведених груп за відсутності партнера-акцептора не схильні до утворення водневого зв'язку. Наприклад, нітро- та карбонільна групи володіють надлишковим негативним зарядом на атомах кисню, сприяючи утворенню у молекулі дипольного моменту, за рахунок якого можливе виникнення квадруполя з відповідним послабленням диполь-дипольної взаємодії між молекулами. Проте, застосовані для досліджень розчинники містять функціональні групи, які істотно різняться за здатністю до донорно-акцепторних взаємодій, відповідно, їм притаманне різне значення енергій диполь-дипольних взаємодій та водневого зв'язку. Так естерам, до яких належить етилацетат, енергія ( $E_{dip} + E_H$ ) становить 3,4 кДж/моль, кетенам (пропан-2-он) – 7,5 кДж/моль. Спиртам та бенzenам притаманні значення 25,4 кДж/моль та 4,1 кДж/моль, які співпадають з енергією водневого зв'язку. Достатньо високе значення диполь-дипольних взаємодій притаманне нітрилам (16,2±2 кДж/моль). Значення у 3,4 кДж/моль та 7,5 кДж/моль для естерів та кетонів здебільшого припадатиме на диполь-дипольні взаємодії.

При порівнянні значень розрахованих енергій  $E_{dip} + E_H$  у розчинниках та досліджених речовинах з ентальпією сольватації (змішування), впливає що зі зменшенням значень диполь-дипольних взаємодій та водневих зв'язків у молекулах індивідуальних речовин (табл. 9), зменшуються значення  $\Delta_{mix}H$  утворених розчинів. Таким чином, сума енергій руйнування диполь-дипольних взаємодій у початкових речовинах повністю компенсується сумарною енергією утворення однакового типу взаємодій між розчинником та розчиненою речовиною.

Встановлений взаємозв'язок розчинності з температурою плавлення класів досліджених речовин наведено у табл. 15.

Таблиця 15

Лінійні рівняння залежності логарифму мольної частки розчиненої речовини від оберненої температури плавлення

Клас реч.	Лінійне рівняння	Клас реч.	Лінійне рівняння
1	2	3	4
ацетонітрил		етилацетат	
альдегіди	$\ln X_2 = -18,57 + 5542 \cdot 1/T_{fus}$	альдегіди	$\ln X_2 = -16,56 + 4801 \cdot 1/T_{fus}$
оксими	$\ln X_2 = -27,53 + 9747 \cdot 1/T_{fus}$	оксими	$\ln X_2 = -20,07 + 9904 \cdot 1/T_{fus}$
кислоти	$\ln X_2 = -26,78 + 9577 \cdot 1/T_{fus}$	кислоти	$\ln X_2 = -22,16 + 8094 \cdot 1/T_{fus}$
естери	$\ln X_2 = -25,05 + 8077 \cdot 1/T_{fus}$	естери	$\ln X_2 = -25,35 + 8437 \cdot 1/T_{fus}$

1	2	3	4
аміди	$\ln X_2 = -23,69 + 7734 \cdot 1/T_{fus}$	аміди	$\ln X_2 = -30,04 + 11119 \cdot 1/T_{fus}$
пропан-2-ол		пропан-2-он	
альдегіди	$\ln X_2 = -16,59 + 3402 \cdot 1/T_{fus}$	альдегіди	$\ln X_2 = -17,10 + 5195 \cdot 1/T_{fus}$
оксими	$\ln X_2 = -22,60 + 10290 \cdot 1/T_{fus}$	оксими	–
кислоти	$\ln X_2 = -26,01 + 9791 \cdot 1/T_{fus}$	кислоти	$\ln X_2 = -19,83 + 7298 \cdot 1/T_{fus}$
естери	$\ln X_2 = -34,52 + 10834 \cdot 1/T_{fus}$	естери	$\ln X_2 = -24,26 + 8086 \cdot 1/T_{fus}$
аміди	$\ln X_2 = -16,59 + 11813 \cdot 1/T_{fus}$	аміди	$\ln X_2 = -27,01 + 9978 \cdot 1/T_{fus}$

Наведені рівняння дають можливість оцінювати величину мольної частки розчиненої речовини у розчині при 298 К за температурою її плавлення.

Також встановлено присутність компенсаційних ефектів процесу змішування компонентів (рис. 7)

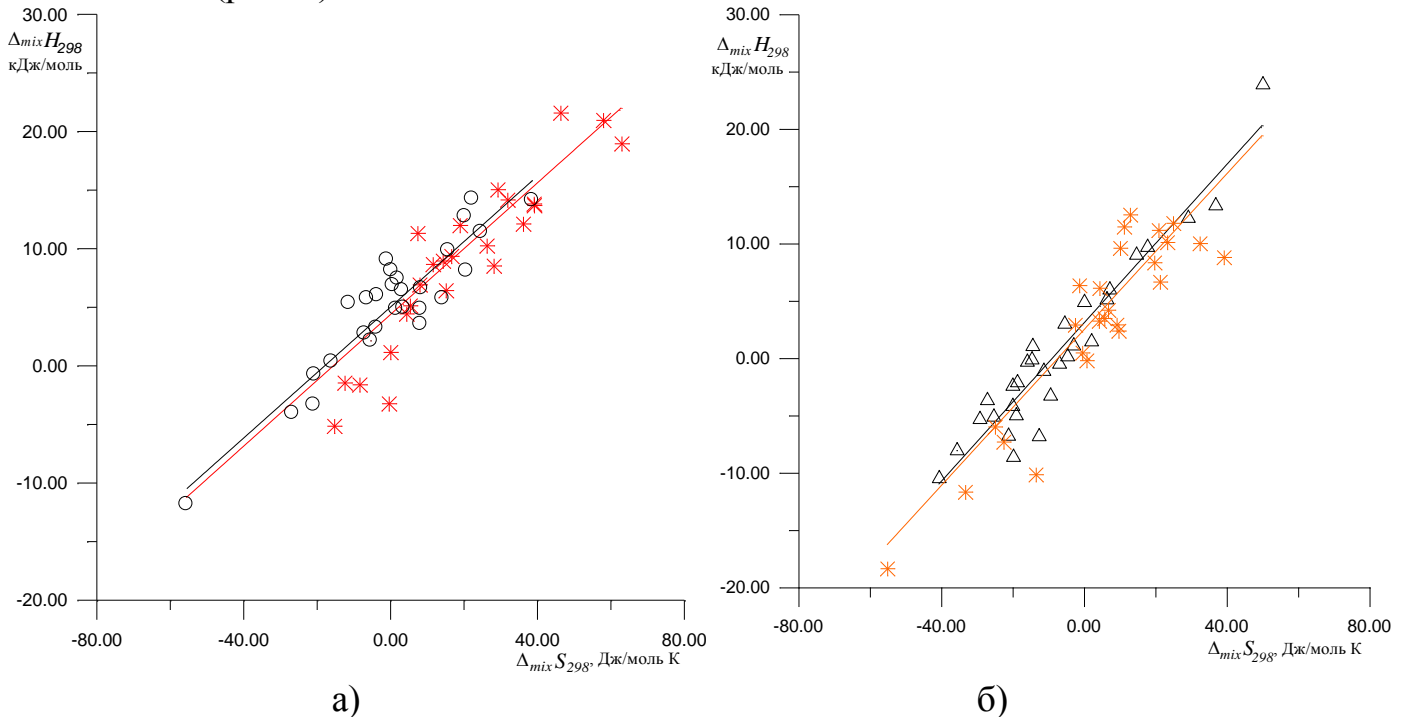


Рис. 7 Компенсаційний ефект процесу змішування досліджених речовин у ацетонітрилі (а) та етилацетаті (б)  $\Delta$  та  $\circ$  – досліджені у роботі речовини; \* – речовини взяті з літературних джерел

Порівнюючи величини компенсаційних ефектів, які притаманні дослідженим розчинам у ацетонітрилі і етилацетаті та відповідним розчинам, які наведені у літературних джерелах, видно, що останні вказують на однотипність взаємодій між розчиненими речовинами та розчинниками.

## ВИСНОВКИ

1. Покладено початок фундаментального експериментального та розрахункового дослідження термодинамічних властивостей похідних фуранів, арилфуранів та 1,2,3,4-тетрагідропіримідинів, необхідних для оптимізації процесів

їх одержання, очищення та застосування, що пов'язано з широким спектром біологічної активності досліджених сполук.

2. Для фуранів, арилфуранів, 1,2,3,4-тетрагідропіримідинів та їх розчинів:

- вперше методом бомбової калориметрії визначено ентальпії згорання та утворення 39 речовин у конденсованому стані;
- вперше ефузійним методом Кнудсена визначено температурну залежність тиску насиченої пари над 33 речовинами у твердому агрегатному стані та 3 речовинами – у рідкому агрегатному стані;
- вперше диференційно-термічним та термогравіметричним методом аналізу досліджено 36 речовин; визначено їх температури плавлення, ентальпії випаровування та плавлення; встановлено, що деякі досліджені речовини під час процесу плавлення зазнають термоокисної деструкції;
- гравіметричним методом визначено температурні залежності розчинності та розраховано термодинамічні властивості 30 сполук в органічних розчинниках.
- Достовірність одержаних результатів забезпечена високим ступенем чистоти ( $\geq 99,2\%$ ) зразків досліджених сполук, використанням сучасного високоточного обладнання, калібруванням його зразками еталонних речовин, статистичним опрацюванням одержаних величин.

3. Ретельний аналіз, достовірних величин питомих теплоємностей органічних сполук у твердому, рідкому та газоподібному станах дозволив встановити постійність їх змін для процесів плавлення, випаровування та сублімації, що дозволило запропонувати:

- новий метод розрахунку зміни теплоємності в процесах сублімації та випаровування, який значно простіший у застосуванні, але за точністю є співмірний з відомим методом;
- метод визначення ентальпій плавлення органічних речовин за усередненими значеннями питомих ентропій плавлення;
- новий метод перерахунку ентропій та ентальпій плавлення від температури плавлення речовин до необхідної.

Надійність методів підтверджена порівнянням розрахованих величин з експериментально визначеними, а також, з розрахованими за класичним методом Чікоса та Акрі.

4. Запропоновано новий спосіб перерахунку ентальпій сублімації до 298 К за результатами диференційно-термічного та термогравіметричного методів аналізу.

5. Проведено аналіз можливості застосування адитивних методів Бенсона, Джобака, Лебедева – Мірошніченка, Коена, Домальського та Салмон для розрахунку ентальпій утворення та випаровування досліджених речовин. Розширені бази даних названих схем відсутніми у них груповими внесками. Показано обмеженість застосування методів Коена, Домальського та Салмона.

6. Показано можливість застосування методу заміни структурних фрагментів речовини для розрахунку ентальпій утворення речовин у конденсованому стані. Надійність застосованого методу підтверджено порівнянням розрахованих значень з експериментально визначеними.

7. Розраховано сумарні значення енергій напруження, циклізації та внутрішньо-і міжмолекулярних взаємодій порівнянням ентальпій утворення досліджених речовин у газоподібному стані з ентальпіями утворення гіпотетичних алканів, аналогічних за молекулярною масою до досліджених речовин.

8. Експериментально визначена температурна залежність розчинності досліджених речовин. Визначено термодинамічні параметри розчинення у вибраному ряду органічних розчинників. Проаналізовано вплив компонентів на термодинамічні величини змішування, показано присутність компенсаційного ефекту. Наявність компенсаційного ефекту пояснюється близькістю досліджених розчинів до нескінчено розбавлених.

9. Встановлено залежність розчинності від температури плавлення досліджених речовин. Показано можливість її застосування для аналітичного розрахунку розчинності органічних речовин у представленному ряду розчинників за величинами температури плавлення.

### РОБОТИ, ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, у яких опубліковано основні наукові результати дисертаційних досліджень*

1. **Sobechko I.B.** Thermodynamic properties of furan-2-carboxylic and 3-(2-furyl)-2-propenoic acids / I.B. Sobechko, Yu.Ya. Van-Chin-Syan, V.V. Kochubei, R.T. Prokop, N.I. Velychkivska, V.N. Dibrivnyi, M.D. Obushak // Russian Journal of Physical Chemistry (A) –2014. – Vol. 88. – № 12. – P. 2046–2053. (*Scopus, Web of Science*) (Здобувачем здійснено аналіз термодинамічних параметрів за адитивними схемами Бенсона та Лебедева-Мірошніченка)

2. **Собечко. И.Б.** Термодинамика растворимости изомерных 5-(нитрофенил)-фуран-2-карбальдегидов в органических растворителях / И.Б.Собечко, Ю.И. Горак, Ю.Я.Ван-Чин-Сян, В.В.Кочубей, М.Я.Пунык, Н.Д.Обушак // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2015. – Т.58. – №3 – С.45-48. (*Web of Science*) (Здобувачем здійснено експериментальне визначення термодинамічних параметрів розчинення та проведено аналіз отриманих результатів)

3. **Sobechko I. B.** Thermodynamic Characteristics of the Melting and Dissolution of Crystalline Furan-2-carboxylic and 3-(Furyl)-2-propenoic in Organic Solvent / I. B. Sobechko, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, Yu. I. Gorak, V. V. Kochubei, R. T. Prokop, N. I. Velichkivska, V. N. Dibrivnyi, and M. D. Obushak // Russian Journal of Physical Chemistry (A). – 2015. – Vol. 89. – No. 6. – P. 919–925. (*Scopus, Web of Science*) (Здобувачем здійснено експериментальне визначення термодинамічних параметрів розчинення, проведено аналіз отриманих результатів, оформлено статтю)

4. Dibrivnyi V. Thermodynamic properties of 5(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde isomers / V.Dibrivnyi, **I. Sobechko**, M. Puniak, Yu. Horak, M.Obushak, Yu. Van-Chin-Syan, A.Marshalek, N. Velychkivska // Chemistry Central Journal. – 2015. – 9:67. DOI 10.1186/s13065-015-0144-x/ (*Scopus, Web of Science*) (Здобувачем здійснено розрахунок ентальпій сублімації та утворення у газоподібному стані о-, м- та п- 5-нітрофеніл фуран-2-карбальдегіду)

5. Dibrivnyi V. Thermodynamic properties of some isomeric 5-(nitrophenyl)-furyl-2 derivatives / V. Dibrivnyi, A. Marshalek, **I. Sobechko**, Y. Horak, M. Obushak, N. Velychkivska, L. Goshko // BMC Chemistry. – 2019. – № 105. – P. 1–11. (**Web of Science**) (Здобувачем проведений аналіз експериментально визначених величин ентальпій утворення у конденсованому стані та сублимації; розраховано ентальпії утворення у газоподібному стані за експериментально визначеними величинами)

6. Кос Р.В. Энтальпии растворения и смешения этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата в органических растворителях / Р.В.Кос, Ю.И.Горак, **И.Б.Собечко**, В.В. Сергеев, В.В.Кочубей // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – №3. – С.18–22. (**Scopus**). (Здобувачем поставлено мету дослідження та проведено аналіз експериментально визначених термодинамічних параметрів розчинення етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата, оформлення статті).

7. **Sobechko I.** Calculation method of heat capacity change during organic compounds vaporization and sublimation / I. Sobechko // Chemistry & Chemical technology. – 2016. – Vol. 10. – № 1. – P.27-33. (**Scopus, Web of Science**).

8. Четвержук Я.А. Термодинамічні властивості насичених розчинів 2-ціано-3-[5-(2нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду в органічних розчинниках / Я.А. Четвержук, **И.Б. Собечко**, Ю.И.Горак, В.В. Сергеев, В.В.Кочубей, А.Р. Вахула // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т.1 (105). – С.35–39. (**Scopus**). (Здобувачем здійснено розрахунок термодинамічних параметрів розчинення досліджуваної речовини, написання статті).

9. **Sobechko I.** Thermodynamic properties of 2-cyano-3-[5-(phenyl)-2-furyl]-2-propenamide and 2-cyano-3-[5-(4-methylphenyl)-2-furyl]-2-propenamide solutions in organic solvents / I. Sobechko, Y. Chetverzhuk, Y. Horak, V. Serheyev, V. Kochubei, N. Velychkivska // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11. – № 2. – P. 131–137. (**Scopus, Web of Science**). (Здобувачем проведено постановку задачі експериментальних досліджень, аналіз експериментально визначених величин, написано статтю).

10. **Sobechko I.** Thermodynamic properties of solubility of 2-methyl-5-arylfuran-3-carboxylic acids in organic solvents / I. Sobechko, V. Dibrivnyi, Y. Horak, N. Velychkivska, V. Kochubei, M. Obushak // Chemistry & Chemical Technology. – 2017. – Vol. 11. – № 4. – P. 397–404. (**Scopus, Web of Science**). (Здобувачем експериментально визначено температурну залежність розчинності досліджуваних речовин, проведено аналіз експериментально визначених величин, написано статтю).

11. Кос Р. В. Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран]акрилової кислоти / Р.В. Кос, **И.Б. Собечко**, Ю.И. Горак, В.В. Сергеев, Л.В. Гошко // Питання хімії та хімічної технології. – 2017. – Том 2 (111). – С. 15–20. (**Scopus**). (Здобувачем поставлено задачу експериментальних досліджень, проаналізовано експериментально визначені величини, оформлено статтю).

12. Маршалек А.С. Термодинамічні властивості деяких пара-нітро-фенільних дизаміщених похідних фурану / А. С. Маршалек, Р. Т. Прокоп, **И.Б. Собечко**, Ю.И. Горак, В.М. Дібрівний // Питання хімії та хімічної технології. – 2017. – Том 2 (111). – С. 36–41. (**Scopus**). (Здобувачем поставлено задачу експериментальних

досліджень, проаналізовано експериментально визначені величин, оформлено статтю).

13. Маршалек А.С., Термодинамічні параметри розчинення оксимів 5-нітрофенілфурфуrolів в етилацетаті / А.С. Маршалек, **І.Б. Собечко**, Ю.І. Горак, В.В. Кочубей, В.М. Дібрівний // Питання хімії та хімічної технології. – 2017. – Том 1 (110). – С. 18–22. (**Scopus**). (Здобувачем проведено аналіз експериментально визначених величин, оформлено статтю).

14. **Собечко І.Б.** Термодинамічні характеристики 2-ціано-3-[5-(2-оксі-метил-4-нітрофеніл)-2-фурил]-2-пропенаміду / І.Б. Собечко, Я.А. Четвержук, Ю.І. Горак, В.М. Дібрівний, С.І. Герасимчук, В.В. Сергеев // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2018. – том. 1. – №1. – Р. 7–11. (**Index Copernicus**). (Здобувачем проведено аналіз та обговорення результати експериментально визначених величин).

15. **Sobechko I.** Thermodynamic properties of 2-methyl-5-arylfuran-3 carboxylic acids chlorine derivatives in organic solvents / I. Sobechko, Y. Horak, V. Dibrivnyi, M. Obushak, L. Goshko // Chemistry & Chemical Technology. – 2019. – Vol. 13, № 3. – Р. 280–287. (**Scopus, Web of Science**) (Здобувачем проведено експериментальне визначення температурної залежності розчинності досліджуваних речовин, аналіз та обговорення експериментально визначених величин, написання статті).

16. Ridka O. Thermodynamic properties of methyl 4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate in organic solutions / O. Ridka, V. Matyichuk, **I. Sobechko**, N. Tyshchenko, M. Novyk, V. Sergeev, L. Goshko // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 7, iss. 2. – Р.1–8. (**Web of Science**) (Здобувачем окреслено мету експериментальних досліджень проведено аналіз результатів).

17. Klachko O. Thermodynamic properties of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid esters / O. Klachko, V. Matyichuk, **I. Sobechko**, V. Serheyev, N. Tishchenko. *Chemistry & Chemical Technology*. – 2020. – Vol. 14, № 3. – Р. 277–283. (**Scopus, Web of Science**) (Здобувачем проведено розрахунок термодинамічних параметрів досліджених речовин)

18. Marshalek Andriy Thermodynamic properties of solubility for nitrophenyl derivatives of furfural oxime in organic solvents / Andriy Marshalek, **Iryna Sobechko**, Yuriy Horak, Volodymyr Dibrivnyi // Modern Organic Chemistry Research. – 2017. – Vol 2. – № 3. – Р. 81–91. (Постановка задачі експериментальних досліджень, аналіз та обговорення експериментально визначених величин)

19. Kos R. Thermodynamic characteristics of ethyl-2-cyano-3-(furan-2-yl)-prop-2-enoat derivatives / R. Kos, **I. Sobechko**, Y. Horak, V. Sergeev, V. Dibrivnyi // Modern Organic Chemistry Research. – 2017. – Vol 2– № 2. – Р. 74–80. (Аналіз та обговорення експериментально визначених величин, розрахунок нових групових внесків адитивної схеми Бенсона)

20. Ван-Чин-Сян Ю.Я. Расчет энтальпий испарения органических алициклических соединений / Ю.Я. Ван-Чин-Сян, **И.Б. Собечко**, Ю.П. Павловский, В.М. Дибривный // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – №2. – С. 135–139. (Здобувачем проведено порівняльний аналіз величин ентальпій

випаровування експериментально визначених з порахованими за адитивною схемою Лебедева-Мірошніченка, оформлено статтю).

21. **Собечко І.Б.** Энергетические особенности гидроксилсодержащих соединений / И.Б. Собечко, М.Я. Пуняк, Р.Т. Прокоп, Ю.Я. Ван-Чин-Сян // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №2. – С. 15–19. (Здобувачем проведено порівняльний аналіз експериментально визначених величин ентальпій випаровування з величинами порахованими за адитивною схемою Лебедева-Мірошніченка).

22. **Собечко І.Б.** Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пиролкарбоновой кислоты в органических растворителях / И.Б. Собечко, Р.Т. Прокоп, Ю.И. Горак, В.В. Кочубей, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, М.Д. Обушак. // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №4. – С.12–19. (Здобувачем проведено експериментальне визначення термодинамічних параметрів розчинення 1-метил-2-піролкарбонової кислоти та проведено аналіз питомих величин ентропій плавлення).

23. Прокоп Р.Т. Термодинамічні характеристики 1-метил-1-н-пірол-2-карбонової кислоти / Р.Т. Прокоп, М.Я. Пуняк, **І.Б. Собечко**, Ю.І. Горак, В.В.Кочубей // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування.– 2013. – №761. – С.58–64. (Здобувачем проведено аналіз експериментально визначених термодинамічних характеристик розчинення 1-метил-1-н-пірол-2-карбонової кислоти).

24. Пуняк М. Термодинамічні властивості 5-(2-метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду / М. Пуняк, В. Дібрівний, **І. Собечко**, А. Маршалек, В. Сергеев, Ю. Горак // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2014. – Вип. 55. – Ч. 2. – С. 366–371. (Здобувачем проведено розрахунок ентальпій сублімації та утворення у газоподібному стані за експериментально визначеними величинами, оформлено статтю).

25. **Собечко І.** Термодинаміка розчинів 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти в органічних розчинниках / І. Собечко, Р. Прокоп, В. Кочубей, Г. Мельник, Ю. Горак // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2014. – Вип. 55. – Ч. 2. – С. 372–379. (Здобувачем проведено експериментальне визначення термодинамічних параметрів розчинення 5-феніл-2-метил-3-фуранкарбонової кислоти).

26. Четвержук Я.А. Термодинаміка розчинів 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в органічних розчинниках / Я.А. Четвержук, Ю.І. Горак, **І.Б. Собечко**, В.В. Кочубей, В.В. Сергеев // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – №787. – С.42–47. (Здобувачу належить постановка мети дослідження, аналіз експериментально визначених величин ентальпії та ентропії розчинення і змішування 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда в органічних розчинниках, оформлення статті).

27. **Собечко І.Б.** 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 / И.Б.Собечко // Вопросы химии и химической технологии. 2014. – №5-6. – С.48–52.

28. Кочубей В. Ентальпії фазових переходів 5-арилфуран-2-карбальдегідів / В. Кочубей, Ю. Горак, **І. Собечко**, Ю. Ван-Чин-Сян, Ю. Раєвський, М. Пуняк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2015. – Вип. 56. – Ч. 2. – С. 301–307.

(Здобувачем проведено аналіз експериментально визначених величин ентальпій та ентропій плавлення, оформлення статті).

29. Кос Р.В. Термодинамічні характеристики етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата / Р.В. Кос, **І.Б. Собечко**, Ю.І. Горак, В.В.Сергеев, Ю.А. Раєвський, Г.В.Мельник // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – №812. – С.8-12. (Здобувачем здійснено розрахунок термодинамічних параметрів процесу розчинення досліджуваних речовин)

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

31. Marshalek A.S. Thermodynamic properties of furfural oxime / A.S. Marshalek, **I.B. Sobechko**, N.I. Velychkivska, Yu.I. Gorak, V.M. Dibrivnyi // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2016. – №841.– С.26-31. (Здобувачем проведено аналіз експериментально визначених величин ентальпій утворення у конденсованому стані та сублімації, розрахунок ентальпій утворення у газоподібному стані, оформлення статті).

32. Кос Р. Ентальпії утворення похідних етилових естерів 2-ціано-3-(5-арил-2-фурил)акрилової кислоти в твердому стані / Р.Кос, **І. Собечко**, Ю. Горак, В. Дібрівний, В. Сергеев, Ю. Павловський // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57. – Ч. 2. – С. 395–400.( Здобувачем проаналізовано експериментально визначені величин ентальпій утворення у конденсованому стані, написано статтю).

33. Маршалек А. Термодинамічні властивості розчинів оксиму 5-(2-нітрофеніл)-2-фурфуролу та  $\beta$ -[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]- акрилової кислоти в органічних розчинниках / А. Маршалек, **І. Собечко**, Ю. Горак, В. Кочубей, В. Дібрівний, Ю. Раєвський // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2016. – Вип. 57. – Ч. 2. – С. 387–394. (Здобувачу належить постановка задачі експериментальних досліджень, аналіз та обговорення експериментально визначених величин, написання статті).

34. Маршалек А. С. Визначення ентальпійних характеристик ізомеризації сполук з нітрофенільним фрагментом / А.С. Маршалек, **І.Б. Собечко**, В.М. Дібрівний, Г.В. Мельник // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2017. – Том 58. – № Ч. 2. – С. 338–346. (Здобувачу належить постановка задачі та аналітичний розрахунок величин поправок що до присутності позиційної ізомерії).

35. Кос Р. Термодинамічні характеристики розчинення похідних етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенових кислот в ацетонітрилі / Р. Кос, **І. Собечко**, Ю. Горак, В. Кочубей, В. Сергеев // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2017. – Том 58 –№ Ч. 2. – С. 324–332. (Здобувачем проаналізовано експериментально визначені величини, оформлено статтю).

36. Четвержук Я. А. Ентальпії утворення 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенамідів у конденсованому стані / Я.А. Четвержук, **І.Б.Собечко**, Ю.І. Горак, В.В. Сергеев // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2017. – Том 58 – № Ч. 2. – С. 333–337. (Здобувачу належить постановка задачі

*експериментальних досліджень, аналіз та обговорення експериментально визначених величин, оформлення статті).*

37. Четвержук Я. А. Термодинамічні характеристики 2-фурил-2-ціано-2-пропенаміда / Я.А. Четвержук, **І.Б.Собечко**, Ю.І. Горак, В.В. Сергеев // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія : Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 52–56. *(Здобувачем проведено аналіз та обговорення експериментально визначених величин, оформлення статті).*

38. **Собечко І. Б.** Термодинамічні властивості 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонової кислоти / І.Б. Собечко, В.М. Дібрівний, Ю.І. Горак, Р.Т. Прокоп, М.С. Новик, Г.В.Мельник, Л.В. Гошко // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2018. – Вип. 59, – ч. 2. – С. 348–354. *(Здобувачем проведено розрахунок термодинамічних параметрів 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонової кислоти, аналіз та обговорення експериментально визначених величин, написання статті).*

39. **Собечко І.** Термодинамічні властивості 2-метил-5-(4-метилфеніл)-фуранкарбонової кислоти / І. Собечко, Ю. Горак, В. Дібрівний, Л. Гошко, Р.Костюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2020. – Вип. 61, – ч. 2. – С. 314–320. *(Здобувачем проведено аналіз експериментально визначених термодинамічних властивостей. Написання статті).*

40 **Собечко І.Б.** Термодинамічні властивості 5-(2-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду та його похідних у конденсованому стані / І.Б. Собечко, Ю.І. Горак, В.М.Дібрівний, Л.В. Гошко // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2020 – Vol. 3, No. 2, P. *(Здобувачем проведено розрахунок ентальпії утворення у конденсованому стані за адитивними методами).*

*Публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:*

1. Собечко І.Б. Термохімічне визначення енергії водневих зв'язків в органічних оксигенвмісних сполук / І.Б. Собечко, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, Н.І. Величківська // Сучасні проблеми фізичної хімії: Матеріали V Міжнародної конф. Донецький національний університет. Донецьк. – 2011. – С. 232.

2. Прокоп Р.Т. Синтез та термодинамічні властивості фуран-2-карбонової кислоти та її метилового естеру / Р.Т. Прокоп, М.Я. Пуняк, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак, А.С. Маршалек // IX міжнародна науково-технічна конференція (Актуальні питання біологічної фізики та хімії БФФХ-2013), 22-26 квітня, 2013, Севастополь: тези доповідей. – 2013. – С. 179-180.

3. Прокоп Р.Т. Термодинамічні властивості ортозаміщених 5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду і його кислоти / Р.Т. Прокоп, М.Я. Пуняк, Ю.І. Горак, І.Б. Собечко // 14-та міжнародна конференція студентів та аспірантів (Сучасні проблеми хімії), 15-17 травня, 2013, Київ: тези доповідей. – 2013. – С. 176.

4. Sobechko I.B. Thermodynamic parameters of dissolution isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes in organic solvents / I.B. Sobechko, Yu.Ya.Van-Chin-Syan, Yu.I.Gorak, V.V.Turitsa, R.V.Kos // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013) (June 24-28, 2013, Moscow): Abstracts. – М.: МІТНТ Publisher. – 2013. – P.314.

5. Величківська Н.І. Термодинамічні параметри розчинення 3-(2-фурил)пропенової кислоти в органічних розчинниках / Н.І. Величківська, Ю.І.Горак, І.Б.Собечко, Ю.Я. Ван-Чин-Сян // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпропетровськ, 3-5 червня 2013: Тези доповідей.- Дніпропетровськ. – 2013. – С.32.

6. Кочубей В.В. Дериватографічне визначення ентальпії плавлення фуран-2-карбонової та 3-(2-фурил)-2-пропенової кислот / В.В. Кочубей, І.Б. Собечко, Н.І. Величківська, Р.Т. Прокоп, Ю.І. Горак, Ю.Я. Ван-Чин-Сян // XIV міжнародна конференція по термічному аналізу та калориметрії в Росії (RTAC-2013), Санкт-Петербург, 23-28 вересня 2013 г.,: Сб.трудов конфер.- Санкт-Петербург. – 2013. – С. 312-314

7. Velychkivska N.I. Thermodynamical characteristics of dissolution of 3-(2-Furyl)Propenic acid in certain organic solvents / N.I. Velychkivska, Yu.I. Horak, I.B. Sobechko, Yu.A. Raevskyy, Yu.Ya. Van-Chin-Syan // Modern problems of physical chemistry: VI International conference, Donetsk, 9-12 september 2013: Conference proceeding.- Donetsk – 2013. – P.175.

8. Собечко І.Б. Термодинамічні характеристики насичених розчинів 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду та 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти в полярних розчинниках / І.Б. Собечко, Р.Т. Прокоп, М.Я. Пуняк, А.С. Маршалек, Ю.І. Горак // IX міжнародна конференція (daRostim -2013), 7-10 жовтня, 2013, Львів: тези доповідей. – 2013. – С. 136-137.

9. Собечко І.Б. Термодинамічні характеристики розчинення функціональних похідних фурану в органічних розчинниках / І.Б. Собечко, Н.І. Величківська, Р.В. Кос, А.С. Маршалек, Я.А. Четвержук, Ю.Я. Ван-Чин-Сян // XIV Російська конференція (з міжнародним участям) по фізико-хімічним властивостям речовин (РКТС-14). Казань. 15-17 жовтня 2014: Тези доповідей.- Казань. – 2014 – Т2. – С.250-252.

10. Sobechko I.B. Thermodynamic parameters of dissolution isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes in organic solvents / I.B. Sobechko, Yu.Ya.Van-Chin-Syan, Yu.I.Gorak, V.V.Turitsa, R.V.Kos // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015) (June 22-26, 2015, Nizhni Novgorod): Abstracts. – Nizhni Novgorod: Nizhni Novgorod University Press. – 2015. – P.145.

11. Пуняк Мар'ян Ентальпії пароутворення похідних 5-(нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегіду та 5-(нітрофеніл)-фуран-2- карбонової кислоти / Мар'ян Пуняк, Роксолана Прокоп, Ірина Собечко, Володимир Дібрівний, Юрій Горак, Марія Паньків // XV наукова конференція (Львівські хімічні читання-2015), 24-27 травня, 2015, Львів :тези доповідей. – 2015 – С. Ф29.

12. Маршалек А.С. Термодинамічні параметри розчинення 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-оксиму в органічних розчинниках / А.С. Маршалек, І.Б. Собечко, В.М. Дібрівний // Тези доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології». 2015. – том 4. – С. 58.

13. Кос Роман, Термодинамічні характеристики етилового естеру 2-ціано-3-(4-(2-нітрофеніл)-2-фурилакрилової кислоти / Роман Кос, Ірина Собечко, Микола

Обушак, Валентин Сергеев // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин (5-7 листопада 2015) Національний університет «Львівська політехніка» Львів, Україна: Матеріали II Міжнародної конференції. – 2015. – С.65.

14. Dibrivnyi Volodymyr. Thermodynamic properties of some heterocyclic biologically active compounds / Volodymyr Dibrivnyi, Iryna Sobechko, Yuriy Horak, Andriy Marshalek, Yana Chetverzhuk, Roman Kos // Thermophysical properties for technical thermodynamics (THERMAM 2017) 17-18 July 2017 University of Rostock, Germany : book of abstracts 6th Rostocker international conference. – 2017. – P. 26.

15. Кос Р. В. Ентальпії сублімації похідних 2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропенової кислоти / Р.В. Кос, Я.А. Четвержук, Ю.І. Горак, І.Б. Собечко, В.В. Сергеев // Львівські хімічні читання – 2017: збірник наукових праць XVI Наукової конференції (28–31 травня 2017 р., Львів). – 2017. – С. Ф21.

16. Sobechko Iryna Thermodynamic parameters of dissolution isomeric 5-(nitrophenyl)-furane-2-carboxylic acids in organic solvents / Iryna Sobechko, Yuri Horak, Volodymyr Dibrivnyi, Mykola Obushak, Lubomyr Goshko. // EastWest Chemistry conference : abstract book (Lviv, Ukraine, October 10–12, 2018). – 2018. – P. 127.

17. Собечко І.Б. Термодинамічні параметри розчинення арилфуранових похідних в етилацетаті / Собечко І.Б., Горак Ю.І., Тищенко Н.І., Гошко Л.В., Дібрівний В.М. // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : матеріали II Всеукраїнської наукової конференції (16 травня 2018 р., м. Житомир). – 2018. – С. 180–181.

18. Рідка, О. Р. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату та його розчинів в етилацетаті і бензолі та їх сумішах / О.Р. Рідка, В.С. Матійчук, М.С. Новик, Р.Р. Костюк, Д.С.Шевченко, І.Б. Собечко, В.В. Сергеев, // Львівські хімічні читання – 2019 : XVII Наук. конф., 2-5 червня 2019 р., : матеріали конф. Львів – 2019. – С.Ф5.

19. Клячко О. Р. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / О. Р. Клячко, І.Б. Собечко, В.С. Матійчук, В.В.Сергеев, Н.І. Тищенко // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій : Міжнар. наук.-практ. конф., 7-8 листопада 2019 р., : матеріали конф. Харків. – 2019. – С. 69.

20. Клячко О.Р. Термодинамічні властивості розчинів метил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат в органічних розчинниках / О.Р.Клячко, І.Б. Собечко, В.В. Сергеев, В.С. Матійчук, Н.І. Тищенко // Science, Society, Education: Topical Issues And Development Prospects : IV International Scientific And Practical Conference, 16-17 March 2020 : materials. – Kharkiv, 2020. – P. 119-123.

## АНОТАЦІЯ

**Собечко І.Б.** Термодинамічні властивості оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук та їх розчинів – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія (102 – хімія). – Національний університет «Львівська політехніка», Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерство освіти і наук України, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню термодинамічних властивостей оксигено- та нітрогеновмісних гетероциклічних сполук, які володіють широким спектром фармакофорних властивостей та їх розчинів у ряді органічних розчинників.

Метою дисертаційної роботи є визначення та аналіз термодинамічних властивостей індивідуальних функціоналізованих похідних фуранів, арилфуранів та 1,2,3,4,-тетрагідропіримідинів і їх розчинів у органічних розчинниках.

Проведено комплексне термодинамічне дослідження індивідуальних речовин та їх розчинів за результатами якого визначено: температурні залежності тисків насиченої пари; ентальпії сублімації випаровування та плавлення; ентальпії згорання та утворення у конденсованому стані; ентальпії утворення у газоподібному стані; температурні залежності розчинності у ацетонітрилі, етилацетаті, бензені, пропан-2-олі та пропан-2-оні; ентальпії та ентропії розчинення та змішування (сольватації).

Запропоновано прості рівняння розрахунку змін теплоємності процесів сублімації та випаровування за 298К, які значно простіші за відомі методи розрахунку, проте не поступається їм за точністю. За молекулярною масою речовини, температурою її плавлення та питомими величинами ентропії плавлення, які визначені для різних класів речовин, запропоновано рівняння розрахунку ентальпій плавлення. З використанням змін теплоємності та ентропії за процесу плавлення запропоновано рівняння перерахунку ентальпій плавлення до будь якої іншої температури.

Проведено розрахунок термодинамічних параметрів досліджених речовин за адитивними схемами Бенсона, Лебедева-Мірошніченка, Джобака, Круена, Домальського та Салмон. Поповнено адитивну схему Бенсона та Лебедева-Мірошніченка новими груповими внесками. Показано можливість розрахунку ентальпій сублімації за результатами диференційно-термічного та термогравіметричного аналізу.

Адаптовано метод заміни фрагментів для розрахунку ентальпій утворення у конденсованому стані. Показано присутність надлишкових енергій, водневого зв'язку та диполь-дипольних взаємодій у досліджених речовинах.

За результатами дослідження розчинності обраного ряду речовин у низці органічних розчинників розраховано ентальпії та ентропії розчинення та змішування. Показано присутність компенсаційного ефекту між ентальпіями та ентропіями змішування. Показано взаємозв'язок температури плавлення та її розчинності, за якою запропоновано рівняння для оцінки розчинності за температурою плавлення речовини.

Основні результати роботи викладені у 60-ти публікаціях.

Ключові слова: термодинаміка, термохімія, ентальпія, ентропія, згорання, утворення, сублімація, плавлення, випаровування, розчинення, змішування, фурани, арилфурани, 1,2,3,4-тетрагідропіримідини.

## АННОТАЦІЯ

**Собечко И.Б.** Термодинамические свойства кислород- и азотсодержащих гетероциклических соединений и их растворов - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (102 - химия). - Национальный университет «Львовская политехника», Львовский национальный университет имени Ивана Франко Министерство образования и наук Украины, Львов, 2020.

Диссертационная работа посвящена исследованию термодинамических свойств кислород- и азотсодержащих гетероциклических соединений, обладающих широким спектром фармакофорные свойств и их растворов в ряде органических растворителей.

Целью исследования является определение и анализ термодинамических свойств индивидуальных функционализированных производных фуранов, арилфуранив и 1,2,3,4, -тетрагидропиримидинов и их растворов в органических растворителях.

Проведено комплексное термодинамическое исследование индивидуальных веществ и их растворов по результатам которого определено: температурные зависимости давлений насыщенной пары; энтальпии сублимации испарения и плавления; энтальпии сгорания и образования в конденсированном состоянии; энтальпии образования в газообразном состоянии; температурные зависимости растворимости в ацетонитриле, этилацетате, бензоле, пропан-2-оле и пропан-2-оне; энтальпии и энтропии растворения и смешивания (сольватации).

Предложено простые уравнения расчета изменений теплоемкости процессов сублимации и испарения при 298К, которые значительно проще за известные методы расчета, однако не уступает им по точности. По молекулярной массе вещества, температуре ее плавления и удельными величинами энтропии плавления, которые определены для различных классов веществ, предложено уравнение расчета энтальпий плавления. С использованием изменения теплоемкости и энтропии в процессе плавления, предложено уравнение пересчета энтальпий плавления к любой другой температуре.

Проведен расчет термодинамических параметров исследованных веществ по аддитивным схемам Бенсона, Лебедева-Мирошниченко, Джобака, Круена, Домальського и Салмон. Добавленно в аддитивные схемы Бенсона и Лебедева-Мирошниченко новые групповые вклады. Показана возможность расчета энтальпии сублимации по результатам дифференциально-термического и термогравиметрического анализа.

Адаптировано метод замены фрагментов для расчета энтальпий образования в конденсированном состоянии. Показано присутствие избыточных энергий, водородной связи и диполь-дипольных взаимодействий в исследованных веществах.

По результатам исследования растворимости выбранного ряда веществ в ряде органических растворителей рассчитано энтальпии и энтропии растворения и смешивания. Показано присутствие компенсационного эффекта между энтальпией и энтропией смешения. Показана взаимосвязь температуры плавления и ее растворимости, по которой предложено уравнение для оценки растворимости по температуре плавления вещества.

Основные результаты работы изложены в 60-ти публикациях.

Ключевые слова: термодинамика, термохимия, энтальпия, энтропия, сгорание, образование, сублимация, плавление, испарение, растворение, смешивание, фураны, арилфураны, 1,2,3,4-тетрагидропиримидины.

## SUMMARY

**Sobechko IB** Thermodynamic properties of oxygen- and nitrogen-containing heterocyclic compounds and their solutions - On the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of chemical sciences on a specialty 02.00.04 - physical chemistry (102 - chemistry). - Lviv Polytechnic National University, Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to the study of thermodynamic properties of oxygen- and nitrogen-containing heterocyclic compounds, which have a wide range of pharmacophore properties and their solutions in a number of organic solvents.

The aim of the dissertation is to determine and analyze the thermodynamic properties of individual functionalized derivatives of furans, arylfurans and 1,2,3,4-tetrahydropyrimidines and their solutions in organic solvents.

A comprehensive thermodynamic study of individual substances and their solutions was carried out, the results of which: bomb calorimetry determined the energy and enthalpy of combustion and the formation of five furan and twenty-eight arylfuran compounds and six 1,2,3,4-tetrahydropyrimidines in the condensed state; Knudsen's integral effusion method was used to study the temperature dependences of the saturated vapor pressure above the surface of five furan and twenty-seven arylfuran substances in the solid state and for three substances in the liquid state; enthalpies of sublimation of thirty-three substances are calculated; Differential thermal and thermogravimetric methods of analysis determined the enthalpies of melting and evaporation of five furan, twenty-five arylfuran and six 1,2,3,4-tetrahydropyrimidine substances; According to the experimentally determined values of enthalpies of formation in the condensed state and enthalpies of sublimation, the enthalpies of formation of five furan, twenty-six arylfuran and 1,2,3,4-tetrahydropyrimidine compounds in the gaseous state were calculated; the thermodynamic parameters of dissolution of four furan and twenty-six arylfuran substances in acetonitrile, benzene, ethyl acetate, propan-2-ol and propan-2-ones were investigated.

Simple equations for calculating changes in the heat capacity of sublimation and evaporation processes by 298K are proposed, which are much simpler than the known calculation methods, but are not inferior to them in accuracy. The equation for calculating the enthalpies of melting is proposed according to the molecular weight of the substance, its melting temperature and specific values of the melting entropy, which are determined for different classes of substances. Using changes in heat capacity and entropy during the melting process, the equation for converting the enthalpies of melting to any other temperature is proposed.

The thermodynamic parameters of the investigated substances were calculated according to the semi-empirical calculation schemes of Benson, Lebedev-Miroshnichenko, Jobak, Kruen, Domalsky and Salmon. Their comparison with experimental values is made and the received discrepancies are analyzed. The additive scheme of Benson and Lebedev-

Miroshnichenko was replenished with new group contributions. The possibility of calculating the enthalpies of sublimation based on the results of differential thermal and thermogravimetric analysis is shown.

The method of fragment replacement for the calculation of enthalpies of formation in the condensed state has been adapted. The presence of excess energies, hydrogen bonding and dipole-dipole interactions in the investigated substances is shown.

Taking into account the enthalpies and entropies of melting, the values of enthalpy and entropy of the mixing process of the investigated substances in a number of selected solvents at 298 K were determined. The relationship between the enthalpies of mixing with the energies of dipole-dipole interactions and the hydrogen bond in solutes and solvents is shown. The presence of compensation effects of the process of dissolution of the investigated substances in the applied solvents is established.

The relationship between the melting temperature and its solubility is shown, according to which the equation for estimating the solubility by the melting temperature of a substance is proposed.

The main results of the work are presented in 60 publications.

Key words: thermodynamics, thermochemistry, enthalpy, entropy, combustion, formation, sublimation, melting, evaporation, dissolution, mixing, furans, arylfurans, 1,2,3,4-tetrahydropyrimidines.

Підписано до друку 22 червня 2021 р.  
Формат 60x84/16. Папір офсетний  
Друк на різнографі. Умовних друк. арк. 0,9.  
Тираж 100 прим.

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