

Р.В. Кос^а, І.Б. Собечко^а, Ю.І. Горак^б, В.В. Сергеев^а, Л.В. Гошко^а

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІЗОМЕРНИХ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ 2-ЦІАНО-3-[5-(2,3,4-НІТРОФЕНІЛ)-2-ФУРАН] АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

^аНаціональний університет "Львівська політехніка"

^бЛьвівський національний університет імені Івана Франка

Вперше визначено термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти. За температурними залежностями тиску насиченої пари визначених ефузійним методом Кнудсена порохом ентальпії сублімації (кДж/моль) етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta_{\text{sub}}H_{402,5-422,1} = 139,3 \pm 6,1$); етилового естеру 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta_{\text{sub}}H_{430,2-448,4} = 142,7 \pm 7,1$); етилового естеру 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta_{\text{sub}}H_{430,4-452,4} = 176,0 \pm 9,6$). Методом бомбової калориметрії визначено величини енергії згорання, ентальпії згорання та утворення в конденсованому стані (кДж/моль) етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta U_{c298} = -7758,4 \pm 4,7$, $\Delta_c H_{298}^0 = -7763,3 \pm 4,7$, $\Delta_f H_{298}^0 = -247,8 \pm 4,7$); 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta U_{c298} = -7728,8 \pm 6,3$, $\Delta_c H_{298}^0 = -7735,0 \pm 6,3$, $\Delta_f H_{298}^0 = -277,4 \pm 6,3$); 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta U_{c298} = -7700,2 \pm 8,9$, $\Delta_c H_{298}^0 = -7705,2 \pm 8,9$, $\Delta_f H_{298}^0 = -306,0 \pm 8,9$). Значення ентальпії утворення в газоподібному стані розраховували з врахуванням величини ентальпії сублімації перерахованої до 298K (кДж/моль): етилового естеру 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta_f H_{298}^0 = -100 \pm 11$, $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^0 = 147,2 \pm 9,8$); етилового естеру 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta_f H_{298}^0 = -124 \pm 13$, $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^0 = 153 \pm 11$); етилового естеру 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти ($\Delta_f H_{298}^0 = -120 \pm 14$, $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^0 = 186 \pm 15$).

Ключові слова: ентальпія, сублімація, згорання, утворення, калориметрія.

Гетероциклічні сполуки є поширеними речовинами у природі [1–2]. Багато з них беруть участь у біологічних процесах. До гетероциклічних сполук належать похідні піромідинової та пуринової циклічної системи, які відповідають за механізм реплікації. Хлорофіл та гем – похідні порфіринової циклічної системи, беруть участь у процесах фотосинтезу у рослин. Гетероциклічними сполуками є і вітаміни групи В: тіамін, рибофлавін, піридоксол, нікотинамід. Поруч з переліченими натуральними речовинами, існують синтетичні гетероциклічні сполуки, які проявляють широкий спектр біологічної активності. Такі речовини зазвичай є складовими лікарських препаратів. При плануванні синтезу, очищення чи перероблення речовин виникає необхідність у виконанні аналітичного обрахунку енергетичних балансів згаданих процесів. Для розрахунку цих процесів необхідно ентальпійні характеристики всіх учасників процесу. Зазвичай такі характеристики табулюються у довідниковій літературі [3], або в електронних базах

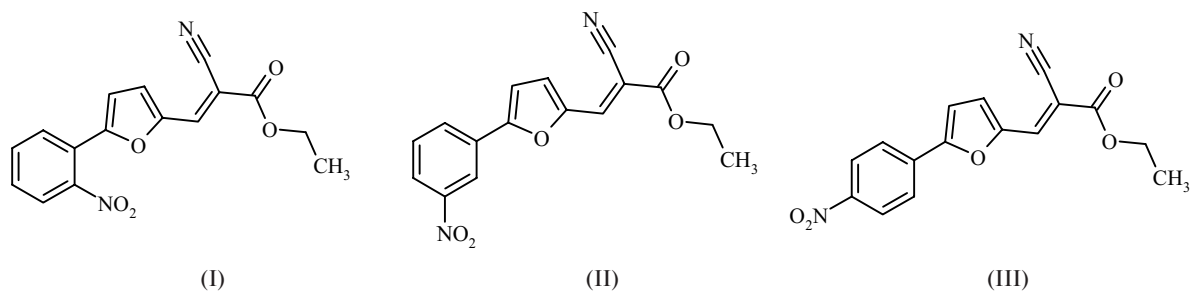
даних [4]. Але для більшості гетероциклів ці значення в доступній літературі відсутні.

Тому метою здійснених досліджень було за допомогою експериментальних методів визначити ентальпії сублімації та утворення в конденсованому і газоподібному стані ряду гетероциклічних речовин які одночасно містять бензольне і фуранове кільце та є о-, м-, п- нітроізомерами.

Дане дослідження є продовженням термодинамічних досліджень біологічно-активних арилфуранових похідних, які здійснюються на кафедрі фізичної та колоїдної хімії Національного університету "Львівська політехніка" [5–7].

Для досліджень було обрано низку ізомерів етилового естеру 2-ціано-3-[5-нітрофеніл-2-фуран] акрилової кислоти, а саме:

- етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (I);
- етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (II);
- етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітро-



феніл)-2-фуран] акрилової кислоти (III).

Експериментальна частина

Синтез речовин здійснювали за методикою [8]. Будову речовини підтверджували результатами газового аналізу продуктів згорання після калориметричних досліджень, а також даними ІЧ-спектроскопії з використанням спектрофотометра «Сресогд». У спектрах досліджуваних зразків виявлено смуги поглинання, які властиві речовинам цього класу. Індивідуальність сполуки підтверджували методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silufol UV-254.

Для термохімічних досліджень використовували зразки речовин, одержані після багато разової перекристалізації з суміші розчинників етанол-диметилформамід, а саме, зразки № 1 і 2 відібрані після 3-х і 4-х кратної перекристалізації, відповідно.

Температурну залежність тиску насиченої пари та ентальпії сублімації визначали інтегральним ефузійним методом Кнудсена. Конструктивні особливості інтегральної ефузійної установки аналогічні до описаних у [9]. Конструкція камери та мембран запозичена з [10]. Методику здійснення експериментів підбирали згідно з рекомендаціям [9]. Вакуумна система установки досягала розрідження 0,1 Па за 45 ± 15 с. Масу речовини (Δm_{ef}), що ефундувала упродовж досліду, визначали за різницею маси камери з взірцем речовини до та після досліду з використанням ваг ВЛР-200 з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. Точність підтримування температури зразка (Т) та тривалості ефузії (t) становили $\pm 0,1$ К і ± 10 с, відповідно.

Надійність роботи установки визначали в серії дослідів з визначення температурної залежності тиску пари еталонної бензойної кислоти марки К-1 в температурному інтервалі 322,7–354,1 К з використанням трьох мембран з наступними діаметрами отворів 2,050 мм мембрана (А); 2,100 мм мембрана (В); 2,055 мм мембрана (С), товщина у перелічених мембран складає 0,090 мм. Леткі домішки, які могли спотворити результати, видаляли на початковій стадії експерименту (формування поверхні досліджуваного зразка). Цю стадію вважали завершеною, коли швидкість випаровування зразка відтворювалася в межах 1% за фіксованої температури.

Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари бензойної кислоти з використанням трьох мембран були опрацьовані методом найменших квадратів та апроксимовані у вигляді лінійного рівняння: $\ln P(\text{Па}) = (33,13 \pm 0,92) - (10535 \pm 89) \cdot 1/T$; коефіцієнт кореляції $R = 0,998$. Розраховане значення ентальпії сублімації бензойної кислоти становило $87,6 \pm 0,7$ кДж/моль при середній температурі $T_m = 338,4$ К. Це значення добре узгоджується з величиною отриманою Торезом-Гомесом калориметричним методом за $T = 335,0$ К $\Delta H_{\text{sub}} = 87,5 \pm 0,3$ кДж/моль [4]. Тут і далі стандартне відхилення середнього значення величин розраховано з урахуванням критерію Стьюдента для 5% рівня значимості.

Виконання дослідів з вимірювання тиску насиченої пари досліджуваних речовин аналогічне до проведення дослідів з бензойною кислотою. Результати ефузійних вимірювань включаючи тиск насиченої пари (P) досліджуваної речовини в твердому агрегатному стані, лінійне рівняння температурної залежності тиску насиченої пари в координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса, величини ентальпії сублімації (ΔH_{sub}) у температурному інтервалі в якому здійснено дослідження наведені у табл. 1.

Енергію згорання речовин визначали на прецизійному калориметрі В-08-МА з ізотермічною оболонкою ($\pm 0,003$ К) та статичною калориметричною бомбою. Енергетичний еквівалент калориметричної системи ($W = 15300 \pm 9$ Дж/В) визначали з точністю $\pm 0,06\%$ спалюванням еталонної бензойної кислоти марки К-1 з вмістом основного компонента $99,995 \pm 0,01$ мол.%. Теплота згорання бензойної кислоти з урахуванням фактора Джессупа $\Delta_c U = -26434,4$ Дж/г.

Перед виконанням дослідів речовини перетирали в халцедоновій ступці, таблетували у прес-формі та розташовували у платиновому тиглі. Запалювання зразків в умовах досліду ініціювали розрядом конденсаторів на ніхромовій дротині, що підпалювала бавовняну нитку. Початковий тиск кисню, попередньо очищеного від горючих домішок, вуглекислого газу та води, становив 32 кПа, а початкова температура головного періоду у всіх експериментах – 298 К.

Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти

Таблиця 1

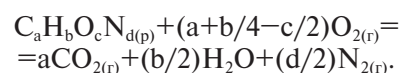
Результати ефузійних досліджень о-, м-, п- нітро- ізомерів етилового естеру 2-ціано-3-[5-(нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти у кристалічному стані

Зразок	T, К	$\Delta m_{ef} \cdot 10^3, г$	$\tau, с$	P, Па	Зразок	T, К	$\Delta m_{ef} \cdot 10^3, г$	$\tau, с$	P, Па
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (I)									
Мембрана (A)					2	405,2	0,90	10819	0,0314
1	404,1	1,20	14422	0,0323		414,4	1,60	7220	0,0845
	418,6	1,10	3618	0,1201		421,0	1,45	3628	0,1536
	422,1	1,35	3617	0,1481		Мембрана (B)			
2	405,2	0,90	10819	0,0323	1	404,1	1,05	14422	0,0284
	414,4	1,60	7220	0,0871		414,7	0,75	3624	0,0817
	417,7	0,45	1822	0,0975		418,6	0,95	3618	0,1042
	421,0	1,45	3628	0,1584		422,1	1,45	3617	0,1597
Мембрана (C)					2	405,2	0,90	10819	0,0325
1	402,5	0,55	9020	0,0229		414,4	1,60	7220	0,0875
	404,1	1,20	14422	0,0313		417,7	0,50	1822	0,1088
	422,1	1,55	3617	0,1650		421,0	1,40	3628	0,1535
$\ln P = (36,5 \pm 1,8) - (1676 \pm 735) \cdot 1/T; \Delta_{sub} H = 139,3 \pm 6,1 \text{ кДж/моль}$									
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (II)									
Мембрана (A)					2	430,9	2,05	10847	0,0735
	430,2	1,90	12643	0,0602		434,6	1,70	7248	0,0916
	435,9	0,95	3652	0,1049		442,7	1,75	3635	0,1898
2	434,6	1,55	7248	0,0861	Мембрана (C)				
	439,5	1,30	3650	0,1442	1	430,2	2,10	12643	0,0668
	442,7	1,65	3635	0,1844		445,2	2,20	3648	0,2468
Мембрана (B)						448,4	2,90	3641	0,3271
1	435,9	0,90	3652	0,0964	2	430,9	1,80	10847	0,0668
	445,2	2,30	3648	0,2492		439,5	1,35	3650	0,1504
	448,4	2,85	3641	0,3105		442,7	1,70	3635	0,1908
$\ln P = (37,1 \pm 1,9) - (17168 \pm 855) \cdot 1/T; \Delta_{sub} H = 142,7 \pm 7,1 \text{ кДж/моль}$									
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (III)									
Мембрана (A)					1	452,4	1,60	3648	0,1748
1	430,4	0,30	7244	0,0171	2	438,7	0,90	7230	0,0489
	446,7	1,75	7233	0,0988		443,5	1,30	7247	0,0708
	452,4	1,60	3648	0,1802		449,8	2,65	7262	0,1450
2	435,4	0,70	10836	0,0260	Мембрана (C)				
	438,7	0,85	7230	0,0476	1	430,4	0,30	7244	0,0167
	443,5	1,15	7247	0,0646		446,7	2,05	7233	0,1162
	449,8	2,65	7262	0,1495		452,4	1,70	3648	0,1922
Мембрана (B)						435,4	0,70	10836	0,0261
1	430,4	0,35	7244	0,0188	2	438,7	0,85	7230	0,0478
	446,7	1,90	7233	0,1040		443,5	1,30	7247	0,0733
$\ln P = (45,1 \pm 2,6) - (21166 \pm 1151) \cdot 1/T; \Delta_{sub} H = 176,0 \pm 9,6 \text{ кДж/моль}$									

Після кожного спалювання виконували кількісний аналіз продуктів згорання на наявність моно- та діоксиду вуглецю, сажі та азотної кислоти. Кількість утвореного діоксиду вуглецю визначали за методом Россіні [11] з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. Надійність газового аналізу підтверджена серією експериментів під час спалювання стандартної бензойної кислоти. Вміст монооксиду вуглецю контролювали в окремих дослідах за допомогою індикаторних трубок з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Кількість сажі, яка утворювалася на стінках платинового тиглю, визначали зважуванням з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Вміст HNO_3

визначали титруванням 0,1 н. розчином NaOH.

Реакція згорання досліджених сполук описується рівнянням:



Внутрішню енергію згорання в умовах досліду обчислювали за формулою

$$-\Delta U_{298} = \frac{W \cdot \Delta T - q_H - q_{HNO_3} + q_c}{m}$$

де m – маса речовини, що згоріла під час досліду; W – енергетичний еквівалент калориметричної системи, ΔT – істинне зростання температури; q_H – теплота згорання нитки (16704,2 Дж/г) [11]; q_{HNO_3} – теплота утворення розчину кислоти HNO_3 (59 Дж/г) [11]; q_c – теплота догорання сажі (32800 Дж/г) [11].

Результати розрахунку калориметричного визначення внутрішньої енергії згорання речовин та повнота згорання сполук наведені в табл. 2. Повноту згорання розраховували, як співвідношення маси діоксиду вуглецю, визначеного за результатами газового аналізу ($m^{експ}$), до маси діоксиду вуглецю розрахованого за початковою наважкою речовини, яку брали для дослідження ($m^{розра}$).

Стандартну ентальпію згорання $\Delta_c H^0_{298}$ (кДж/моль) досліджуваних сполук розраховували за середніми значеннями зміни внутрішньої енергії в умовах досліду $\Delta_c U$ з урахуванням поправки Уошберна π [12], та поправки на роботу розширення ΔnRT .

Стандартну ентальпію утворення $\Delta_f H^0_{298}$ досліджуваних речовин розраховували з використанням стандартної ентальпії згорання та стандартних ентальпій утворення продуктів згорання (кДж/моль): $\Delta_f H^0_{298}(CO_{2(газ)})=398,512 \pm 0,046$;

$$\Delta_f H^0_{298}(H_2O_{(рід.)})=285,829 \pm 0,040 \pm 1 \cdot 10^{-4};$$

$$\Delta_f H^0_{298}(N_{2(газ)})=0 [12].$$

Результати калориметричного визначення стандартних ентальпій згорання та утворення досліджуваних речовин в кристалічному стані за 298 К наведені у табл. 3.

Обговорення результатів

Отримані під час досліджень термодинамічні характеристики речовин відносяться до різних температур, які обумовлені умовами проведення експерименту. Тому, з метою розрахунку ентальпій утворення речовин у газоподібному стані при 298 К виникає необхідність в перерахунку ентальпій сублімації з середньої температури інтервалу (T_m) у якому проводили дослідження до 298 К. Згідно з рівнянням Кірхгоффа для перерахунку необхідні значення зміни теплоємності речовин у процесі сублімації. У тих випадках, коли така інформація відсутня, застосовують різні наближені методи. Такими методами є метод Чікоса та Агрі [13] у якому значення теплоємності для речовин в кристалічному стані ($C_{p(c)}$) розраховують за груповими вкладками, рівняння (1) (для досліджуваного ряду ізомерів значення $C_{p(c)}=379,2$ Дж/моль \cdot К) та метод [14] у якому зміна питомих величин теплоємності у процесі сублімації органічних речовин за 298

Таблиця 2

Результати калориметричного визначення енергії згорання о-, м-, п- нітро- ізомерів етилового естеру 2-ціано-3-[5-(нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти у кристалічному стані

Зразок №	m, г	ДТ, В	q _H	q _{HNO₃}	q _c	-Δ _c U, Дж·г ⁻¹	m ^{експ} /m ^{розра}
			Дж				
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (I), тв.							
1	0,29547	0,48263	68,7	16,2	40,5	24841	0,9970
1	0,28868	0,47319	77,9	9,4	26,4	24868	0,9963
1	0,29483	0,48159	75,4	10,6	37,9	24829	0,9978
2	0,29127	0,47789	101,6	9,4	34,9	24841	0,9996
2	0,29186	0,47651	72,8	8,3	35,1	24827	1,0002
2	0,29720	0,48737	73,2	11,2	44	24859	0,9962
Середнє значення: -Δ _c U=24844±15							
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (II), тв.							
1	0,29498	0,48009	60,4	13,6	25,9	24738	0,9958
1	0,28954	0,47231	72,9	9,4	27,4	24768	0,9970
1	0,29712	0,48444	55,0	8,9	15,3	24782	0,9997
2	0,29130	0,47627	91,0	13,6	23,8	24737	0,9978
2	0,29198	0,47700	84,3	14,6	30,5	24761	0,9994
2	0,30105	0,49123	74,6	15,3	21,9	24739	0,9990
Середнє значення: -Δ _c U=24750±20							
Етиловий естер 2-ціано-3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти (III), тв.							
1	0,29934	0,48831	108,1	13,3	24,3	24634	0,9972
1	0,29838	0,48423	65,6	12,3	31,2	24673	0,9982
1	0,28648	0,46473	52,5	11,2	28,9	24699	0,9912
2	0,27941	0,45521	88,9	13,6	33,5	24680	0,9987
2	0,28967	0,47097	91,2	13,6	30,3	24619	0,9989
2	0,31193	0,50625	70,2	14,8	25,6	24641	0,9949
Середнє значення: -Δ _c U=24658±28							

Енергія, стандартні ентальпії згорання та утворення о-, м-, п- нітро- ізомерів етилового естеру 2-ціано-3-[5-(нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти, кДж/моль

Речовина	$-\Delta_c U$	$-\pi$	$-\Delta_n RT$	$-\Delta_c H_{298}^0$ (кр)	$-\Delta_f H_{298}^0$ (кр)	$-\Delta_f H_{298}^0$ (г)
I	7758,4±4,7	6,2	1,2	7763,3±4,7	247,8±4,7	100±11
II	7728,8±6,3	6,2	1,2	7735,0±6,3	277,4±6,3	124±13
III	7700,2±8,9	6,2	1,2	7705,2±8,9	306,0±8,9	120±14

K є величина відносно постійна, рівняння (2).

$$\Delta_{\text{sub}} H_{298} = \Delta_{\text{sub}} H_{T_m} + (0,75 + 0,15 C_p(c)) \cdot (T_m - 298), \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_{298} = \Delta_{\text{sub}} H_{T_m} + (0,261 \pm 0,035) \cdot M \cdot (T_m - 298), \quad (2)$$

де: M – молекулярна маса речовини, M=312,281 г/моль.

Розраховані за рівняннями (1) та (2) величини ентальпій сублімації за 298 К, наведені у табл. 4, подібні в межах похибки розрахункових методик. Тому, для розрахунку ентальпій утворення речовин у газоподібному стані вартує використовувати середнє значення $\Delta_{\text{sub}} H_{298}$.

Таблиця 4

Ентальпії сублімації о-, м-, п- ізомерів етилового естеру 2-ціано-3-[5-нітрофеніл-2-фуран] акрилової кислоти за 298 К

Речовина	T _m , К	$\Delta_{\text{sub}} H_{298}$, кДж/моль		
		Рівняння (1)	Рівняння (2)	Середнє значення
I	412,2	148,6±7,0	145,9±6,9	147,2±9,8
II	439,3	151±8,2	154,2±8,0	153±11
III	443,9	184±11	188±11	186±15

Величини $\Delta_f H_{298}^0$ в газоподібному стані наведені у табл. 3.

Визначені прецизійними методами термодинамічні величини о-, м-, п- ізомерів етилових естерів 2-ціано-3-[5-нітрофеніл-2-фуран] акрилової кислоти поповняють базу даних термодинамічних величин індивідуальних речовин та можуть бути використані для розрахунку енергетичних характеристики хімічних реакцій за участю даних сполук.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *The Merck index an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals.* – Merck & Co., Inc, 2001.
2. *Крыльский Д.В., Сливкин А.И.* Гетероциклические лекарственные вещества Воронежский государственный университет, Воронеж, 2007. – 234 с.
3. *Краткий справочник физико-химических величин / Н. М. Барон, Э. И. Квят, Е. А. Подгорная та ін.* – Л.: Химия, 1967. – 179 с.
4. *NIST Chemistry Web-book.* NIST Standard Reference Database Number 69. – [Електронний ресурс]. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>.
5. *Thermodynamic properties of furan-2-carboxylic and 3-(2-furur)-2-propenoic acid / I.B. Sobechko, Yu.Ya. Van-Chin-Syan, V.V. Kochubei, et. al // Russian journal of physical chemistry.* – А. – 2014. – Vol.88. – № 12. – P.2046-2053.
6. *Термодинамічні характеристики етил-2-ціано-3-(2-фурил)-2-пропеноата / Р.В. Кос, І.Б. Собечко, Ю.І. Горак та ін. // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2015. – № 812. – С.8-12.
7. *Thermodynamic properties of 5(nitrophenyl) furan 2 carbaldehyde isomers / Volodymyr Dibrivnyi, Iryna Sobechko, Marian Puniak et. al // Chemistry Central Journal /* – 2015. – 9:67. – DOI 10.1186/s13065-015-0144-x
8. *Лесюк А.И., Федорович И.С., Обушак Н.Д.* Синтез и превращения производных и аналогов б-цианокоричной кислоты // Журн. орган. химии. – 2000. – Т.36. – № 11. – С.1727-1732.
9. *Дібрівний В.М.* Хімічна термодинаміка Бор-, Силіцій та Нітрогенвмісних органічних пероксидів: дис...д-ра. хім. наук. – Львів, 2008. – 390 с.
10. *Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M.* The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus // *Thermochemica Acta.* – 1990. – Vol.171. – P.169-176.
11. *Rossini F.D.* Experimental Thermochemistry. Interscience Publishers. N.Y., London, 1956. Vol.2. – P.326.
12. *CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // J. Chem. Thermodynamics.* – 1978. – № 10. – P.903-906.
13. *Chickos J.S., Acree W.E.* Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2003. – Vol.32. – № 2. – P.519-878/
14. *Sobechko I.* Calculation method of heat capacity change during organic compounds vaporization and sublimation // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2016. – Vol.10. – № 1. – P.27-33.

Надійшла до редакції 8.09.2016

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ISOMERIC ETHYL ESTERS OF 2-CYANO-3-[5-(2,3,4-NITROPHENYL)-2-FURAN] ACRYLIC ACID

R.V. Kos^a, I.B. Sobechko^a, Yu.I. Horak^b, V.V. Sergeev^a, L.V. Goshko^a

^a Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

^b Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

The thermodynamic properties of isomeric ethyl esters of 2-cyano-3-[5-(2,3,4-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid were determined for the first time. Using temperature dependences of vapor pressure, which were determined via effusion method by Knudsen, the sublimation enthalpies (in kJ·mol⁻¹) of the ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(3-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, and ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(4-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid were calculated to be equal to $\Delta_{\text{sub}}H_{402.5-422.1}^0=139.3\pm 6.1$, $\Delta_{\text{sub}}H_{430.2-448.4}^0=142.7\pm 7.1$, and $\Delta_{\text{sub}}H_{430.4-452.4}^0=176.0\pm 9.6$, respectively. Using bomb calorimetry method, the values of combustion energy, the enthalpies of combustion and formation in condensed state (in kJ·mol⁻¹) of the ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, 2-cyano-3-[5-(3-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, and 2-cyano-3-[5-(4-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid were calculated to be equal to $\Delta U_{c,298}^0=-7758.4\pm 4.7$, $\Delta_c H_{298}^0=-7763.3\pm 4.7$, $\Delta_f H_{298}^0=-247.8\pm 4.7$; $\Delta U_{c,298}^0=-7728.8\pm 6.3$, $\Delta_c H_{298}^0=-7735.0\pm 6.3$, $\Delta_f H_{298}^0=-277.4\pm 6.3$; and $\Delta U_{c,298}^0=-7700.2\pm 8.9$, $\Delta_c H_{298}^0=-7705.2\pm 8.9$, $\Delta_f H_{298}^0=-306.0\pm 8.9$, respectively. The values of the enthalpy of formation in gaseous state (in kJ·mol⁻¹) were calculated based on the values of the sublimation enthalpies at 298 K for ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(3-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid, and ethyl ester of 2-cyano-3-[5-(4-nitrophenyl)-2-furan] acrylic acid as follows: $\Delta_f H_{298}^0=-100\pm 11$, $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^0=147.2\pm 9.8$; $\Delta_f H_{298}^0=-124\pm 13$, $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^0=153\pm 11$; and $\Delta_f H_{298}^0=-120\pm 14$, $\Delta_{\text{sub}}H_{298}^0=186\pm 15$, respectively.

Keywords: enthalpy; sublimation; combustion; formation; calorimetry.

REFERENCES

1. O'Neil M.J., *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*. Merck & Co., Inc, 2001.
2. Krylsky D.V., Slivkin A.I., *Geterotsyklicheskie lekarstvennye soidineniya* [Heterocyclic drugs]. Voronezh State University Publishers, Voronezh, 2007. 234 p. (in Russian).
3. Baron N.M., Kvyat E.I., Podgornaya E.A., *Kratkyi spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Short reference book on physicochemical values]. Khimiya, Leningrad, 1967. 179 p. (in Russian).
4. *NIST Chemistry web-book*. NIST standard reference database number 6. Available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>.

5. Sobechko I.B., Van-Chin-Syan Yu.Ya, Kochubey V.V., Prokop R.T., Velychkivska N.I., Horak Yu.I., Dibrivnyi V.M., Obushak M.D. Termodinamicheskiye svoistva furan-2-karbonovoi i 3-(2-furyl)-2-propenovoi kislot [Thermodynamic properties of furan-2-carboxylic and 3-(2-furyl)-propanoic acids]. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 2014, vol. 88, no. 12, pp. 1885-1892. (in Russian).

6. Kos R.V., Sobechko I.B., Horak Yu.I. Termodynamichni kharakterystyky etyl-2-tsiano-3-(2-furyl)-2-propenoata [Thermodynamic characteristics of ethyl-2-cyano-3-(2-furyl)-2-propenoate]. *Visnyk NU «Lvivska Politehnika»: Khimiya, Tekhnologiya Rechovyn ta ikh Zastosuvannya*, 2015, no. 812, pp. 8-12. (in Ukrainian).

7. Dibrivnyi V., Sobechko I., Puniak M., Horak Yu., Obushak M., Van-Chin-Syan Yu., Marshalek A., Velychkivska N. Thermodynamic properties of 5(nitrophenyl) furan-2-carbaldehyde isomers. *Chemistry Central Journal*, 2015, vol. 9, p. 67. Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4674947>.

8. Lesyuk A.I., Fedorovich I.S., Obuchak N.D. Sintez i prevrashcheniya proizvodnykh i analogov 6-tsianokorichnoi kisloty [Synthesis and transformations of derivatives and analogs of 6-cyano-cinnamonic acid]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1971, vol. 25, no. 2, pp. 142-146. (in Russian).

9. Dibrivnyi V.M., *Khimichna termodynamika Bor-, Syliciy ta Nitrogevmisnyh organichnyh peroksydiv* [Chemical thermodynamics of bohr-, silicium- and nitrogen-containing organic peroxides]: thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Lviv, 2008. (in Ukrainian).

10. Ribeiro da Silva M.A.V., Monte M.J.S. The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus. *Thermochimica Acta*, 1990, vol. 171, pp. 169-183.

11. Rossini F.D., *Experimental thermochemistry*. Interscience Publishers, New York, London, 1956, vol. 2, p. 326.

12. CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977 Report of the CODATA Task Group on key values for thermodynamics, 1977. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1978, vol. 10, pp. 903-906.

13. Chickos J.S., Acree Jr. W.E. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880-2002. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2003, vol. 32, pp. 519-878.

14. Sobechko I. Calculation method of heat capacity change during organic compounds vaporization and sublimation. *Chemistry & Chemical Technology*, 2016, vol. 10, no. 1, pp. 27-33.