

А.С. Маршалек ^а, Р.Т. Прокоп ^а, І.Б. Собечко ^а, Ю.І. Горак ^б, В.М. Дібрівний ^а

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ПАРА-НІТРО-ФЕНІЛЬНИХ ДИЗАМІЩЕНИХ ПОХІДНИХ ФУРАНУ

^аНаціональний університет “Львівська політехніка”
^бЛьвівський національний університет імені Івана Франка

Методом бомбової калориметрії спалювання визначені ентальпії згоряння 5-(3-нітрофеніл)-фурил-2 оксиму (ОФ) $\Delta_c H^0 = -5413,9 \pm 5,3$ кДж/моль, 5-(3-нітрофеніл)-фурил-2 карбонової кислоти (ФК) $\Delta_c H^0 = -4861,1 \pm 7,3$ кДж/моль та β -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2 пропе-нової кислоти (ФПК) $\Delta_c H^0 = -5970,6 \pm 6,8$ кДж/моль. Розраховані ентальпії утворення досліджених сполук в твердому стані ($-58,0 \pm 5,3$ для ОФ, $-431,3 \pm 6,8$ для ФПК та $-468,0 \pm 7,3$ кДж/моль для ФК). Інтегральним ефузійним методом Кнудсена досліджені температурні залежності тиску насиченої пари, за якими розраховано ентальпії сублімації ($\Delta_{sub} H = 113,6 \pm 6,6$ кДж/моль при $T_{сер} = 421,8$ К; $\Delta_{sub} H = 194,6 \pm 10,1$ кДж/моль при $T_{сер} = 450,8$ К та $\Delta_{sub} H = 126,8 \pm 10,1$ кДж/моль при $T_{сер} = 431,5$ К для ОФ, ФПК та ФК відповідно). Ентальпії сублімацій перераховані до 298 К. За одержаними даними розраховані ентальпії утворення досліджених сполук в газоподібному стані. Порівняні експериментально одержані величини ентальпій утворення в газоподібному стані для досліджених сполук і теоретично розраховані за адитивною схемою Бенсона. З урахуванням розбіжностей між експериментально одержаними та розрахованими за адитивною схемою величинами ентальпій утворення досліджених речовин в газоподібному стані зроблені припущення про внутрішньомолекулярні взаємодії в сполуках.

Ключові слова: 5-(4-нітрофеніл)-фурил-2 оксим, 5-(4-нітрофеніл)-фурил-2 карбонова кислота, β -(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2 пропенова кислота, ентальпія утворення, сублімації, бомбова калориметрія, ефузійний метод Кнудсена.

Вступ

Дизаміщені похідні фурану знайшли широке застосування в фармацевтичній і хімічній промисловості. Зокрема, фенільні похідні оксиму фурфуролу проявляють спазмолітичні, судинорозширювальні, кардіотропні та антивірусні властивості [1]. β -(5-(4-нітрофеніл)-2-фурил пропенова кислота використовується у синтезі полімерних матеріалів для виготовлення світлостабілізаторів і люмінофорів. Гідразони 5-(4-нітрофеніл)-2-фуранової кислоти, синтез яких відбувається з відповідної кислоти, використовуються для виготовлення препаратів лікування невропатичного болю [2].

Експериментальна частина та результати досліджень

Структурні формули 5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксиму (ОФ), 5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-карбонової кислоти (ФК) та β -(5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-пропенової кислоти (ФПК) наведені на рис. 1.

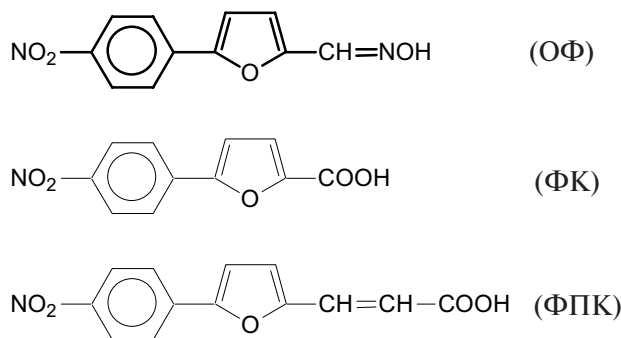


Рис. 1. Структурні формули досліджених сполук

Синтез ОФ. Суміш 0,023 моль 5-(2-нітрофеніл)-2-фурил-карбальдегіду, 0,03 моль гідроксиламіну солянокислого та 2 г плавленого ацетату натрію у 20 мл етанолу кип'ятили упродовж 4 годин. Після охолодження при перемішуванні в суміш додали 30 мл води. Одержаний осад відфільтрували та перекристалізували з етанолу.

Синтез ФПК. До суміші 0,01 моль 5-(2-нітрофеніл)-2-фурил-карбальдегіду, 0,01 моль

малонової кислоти у 10 мл піридину додавали 2–3 краплі піперидину. Реакційну суміш нагрівали протягом 2–3 годин на киплячій водяній бані, після чого охолоджували і розбавляли водою (20 мл) і підкислювали розведеною (1:1) соляною кислотою. Розчин відфільтровували, промивали водою і сушили. Речовину перекристалізували з суміші розчинників спирт-ДМФА.

Синтез ФК. До розчину 0,2 моль фуран-2-карбонової кислоти і 2 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у 80 мл ацетону при перемішуванні додавали краплями охолоджений до 0–5°C розчин хлориду арендіазонію, одержаний діазотуванням (HCl , NaNO_2) 0,21 моля пара-нітроаніліну. Температуру підтримували в інтервалі 20–30°C таким чином, щоб азот виділявся з швидкістю 2–3 бульбашки в секунду. Реакцію проводили до припинення виділення азоту. Додавали 200 мл води, продукт реакції відфільтровували і перекристалізували з суміші спирт-ДМФА.

Будову синтезованих сполук підтверджували даними ЯМР-спектроскопії. Спектри ЯМР¹H записували на спектрометрі Varian 600 (600 МГц). Як розчинник використовували – ДМСО-d₆. Хімічні зміщення (δ , м.ч.) наведені відносно сигналу ДМСО та ацетону. Дані спектрів ¹H NMR наведені в табл. 1.

Енергію згорання сполук визначали за допомогою калориметра В-08-МА з ізотермічною оболонкою ($\pm 0,003$ К). Енергетичні еквіваленти калориметричної системи при спалюванні ОФ та ФПК ($W=14901 \pm 11$ Дж/В) та ФК ($W=15277 \pm 10$ Дж/В) визначали спалюванням еталонної бензойної кислоти марки К-1 (вміст основного компонента 99,95 мас.%), теплота згорання якої з урахуванням фактора Джессупа становить $\Delta U_{\text{C}} = -26434,4$ Дж/г.

Досліджені речовини за нормальних умов перебувають у твердому агрегатному стані. Перед здійсненням дослідів їх перетирали в халцедоновій ступці, таблетували у прес-формі та розташовували в платиновій чашці. ОФ спалювали в териленовій ампулі для запобігання оксненню

зразка до початку дослідів. Запалювання зразків в умовах дослідів ініціювали розрядом конденсаторів через ніхромову дротину, що підпалювала бавовняну нитку. Початковий тиск кисню, попередньо очищеного від горючих домішок, вуглекислого газу та води, становив 3,0 МПа. Початкова температура головного періоду у всіх дослідах становила 298,15 К.

Після кожного спалювання проводили кількісний аналіз продуктів згорання на наявність моно- та діоксиду вуглецю, сажі та азотної кислоти. Кількість утвореного діоксиду вуглецю визначали за методом Россіні [3] з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Надійність газового аналізу підтверджена серією експериментів зі спалювання еталонної 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 платинової чашки, визначали зважуванням з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Вміст HNO_3 визначали титруванням 0,1 н. розчином NaOH .

Енергію згорання ($U_{\text{C}(298,15)}$) в умовах дослідів обчислювали за рівнянням (1):

$$-\Delta U_{\text{B}(298,15)} = \frac{W \cdot \Delta T - q_{\text{H}} - q_{\text{K}} + q_{\text{C}} - q_{\text{A}}}{m_{\text{табл}}}, \quad (1)$$

де $m_{\text{табл}}$ – маса зразка речовини, яка згоріла під час дослідів; W – енергетичний еквівалент калориметричної системи, ΔT – істинне зростання температури; q_{H} , q_{K} , q_{C} , q_{A} – поправки на теплоти згорання нитки, утворення розчину азотної кислоти, утворення сажі та згорання териленової ампули відповідно; $m_{\text{exp}}/m_{\text{calc}}$ – повнота згорання сполук в умовах дослідів.

Для обчислень використано теплоти згорання (Дж/г) в умовах бомби: нитка – 16704,2; утворення HNO_3 – 59000; сажа – 32800 [4]. Кількість вуглекислого газу, що утворюється під час спалювання 1 г бавовняної нитки, становить 1,6284 г.

Таблиця 1

Спектри ЯМР ¹H досліджених сполук

Сполука	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
ОФ*	¹ H NMR (600 MHz, DMSO): δ 12,10 (s, 0,18H, syn-OH), 11,56 (s, 0,82H, anti-OH), 8,30 (m, 2H), 8,10 (s, 0,82H, anti-CH), 8,00 (d, J=8,9 Hz, 0,36H, syn-C ₆ H ₄), 7,97 (d, J=8,9 Hz, 1,64H, anti-C ₆ H ₄), 7,67 (s, 0,18H, syn-CH), 7,45 (d, J=3,6 Hz, 0,18H, syn-fur), 7,41 (d, J=3,6 Hz, 0,82H, anti-fur), 7,36 (d, J=3,6 Hz, 0,18H, syn-fur), 6,91 (d, J=3,6 Hz, 0,82H, anti-fur)
ФК	¹ H NMR (600 MHz, DMSO) δ 7,40 (d, J=3,7 Hz, 1H, fur), 7,47 (d, J=3,7 Hz, 1H, fur), 8,07 (d, J=8,8 Hz, 2H, C ₆ H ₄), 8,34 (d, J=8,8 Hz, 2H, C ₆ H ₄), 13,43 (br.s, 1H, COOH)
ФПК	¹ H NMR (600 MHz, DMSO) δ 12,55 (s, 1H, COOH), 8,33 (d, J=8,9 Hz, 2H, C ₆ H ₄), 8,13 (d, J=8,9 Hz, 2H, C ₆ H ₄), 7,46–7,51 (m, 2H, CH= + fur), 7,16 (d, J=3,6 Hz, 1H, fur), 6,49 (d, J=15,8 Hz, 1H, CH=)

Примітка: * – співвідношення анти-син конформерів 9:41 (~1:4,55).

Експериментальні дані визначення енергій згорання досліджених сполук

m _{табл} , г	ΔT, К	q _ш , Дж	q _к , Дж	q _с , Дж	q _а , Дж	ΔU _B , Дж/г	m _{екс} /m _{теор}
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
0,258615	0,467546	100,5	10,4	27,1	855,3	23308	0,9997
0,117475	0,244776	87,0	4,1	19,4	841,0	23279	0,9995
0,210800	0,397172	129,4	13,0	25,6	891,5	23292	0,9999
0,225245	0,417304	114,9	11,8	27,2	861,3	23341	0,9996
0,188690	0,364953	121,2	13,0	35,1	945,8	23283	0,9999
0,124880	0,233058	104,1	4,7	23,8	473,6	23336	0,9998
0,205720	0,360752	106,5	14,2	27,7	486,0	23316	0,9995
ΔU _B =23308±23 Дж/г, W=14901±11 Дж/В							
β-(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-енова кислота							
0,160720	0,254317	106,7	5,9	22,8	–	23020	0,9999
0,177730	0,279836	101,4	7,7	25,1	–	22989	0,9999
0,235675	0,370142	115,7	10,0	27,2	–	22985	0,9996
0,161260	0,254915	101,1	5,9	23,3	–	23036	0,9998
0,196395	0,309675	99,9	8,3	23,0	–	23062	0,9997
0,169490	0,267973	112,3	6,5	23,5	–	22997	0,9999
0,160840	0,254618	102,3	4,7	20,3	–	23050	0,9995
ΔU _B =23020±26 Дж/г, W=14901±11 Дж/В							
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2 карбонова кислота							
0,257775	0,354203	87,5	5,3	46,2	–	20811	0,9997
0,287225	0,394813	89,5	10,6	59,2	–	20857	0,9995
0,209350	0,289473	82,6	14,2	33,6	–	20822	0,9998
0,139940	0,193079	87,3	21,2	67,2	–	20783	0,9998
0,130540	0,179322	84,8	3,0	74,1	–	20881	0,9997
0,219030	0,301748	92	8,3	56,4	–	20846	0,9995
0,168975	0,233534	80,6	5,3	46,4	–	20880	0,9999
ΔU _B = 20840±31 Дж/г, W=15277±10 Дж/В							

Первинні результати калориметричного визначення енергії згорання речовин та повнота їх згорання наведені в табл. 2.

Зміну внутрішньої енергії реакції згорання сполук в стандартних умовах (Δ_CU^o) визначали за формулою:

$$\Delta_C U^o = \Delta U_B + \pi, \quad (2)$$

де ΔU_B – середнє значення зміни внутрішньої енергії при згоранні сполук в умовах калориметричного дослідження, кДж/моль; π – поправка Уошберна у кДж/моль, розрахована за рівнянням [5]:

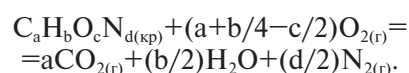
$$\pi = 4,184P \cdot 0,3a \left(-1 + \frac{1,1 \cdot (b - 2c)}{4a} - \frac{2}{P} \right) / 100, \quad (3)$$

де P – тиск кисню в бомбі (атм.); a, b, c – кількості атомів карбону, водню та кисню відповідно у молекулі сполуку.

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

$$\Delta_C H^o = \Delta_C U^o + \Delta nRT,$$

де Δn – зміна кількості молів газоподібних сполук, розрахована за стехіометричними рівняннями реакції горіння сполук:



Стандартні ентальпії утворення речовин у конденсованому стані знаходили за рівнянням:

$$\Delta_f H^o(C_a H_b O_c N_{d(тв)}) = a \Delta_f H^o(CO_{2,г}) + b/2 \Delta_f H^o(H_2 O, рід) - \Delta_C H^o(C_a H_b O_c N_{d(тв)}),$$

використовуючи величини:

$$\Delta_f H^o(CO_{2,г}) = -393,512 \pm 0,045 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_f H^o(H_2 O, рід) = -285,830 \pm 0,040 \text{ кДж/моль} \quad [5].$$

В табл. 3 наведені значення величин (кДж/моль) ΔU_B, Δ_CU^o, Δ_CH^o, Δ_fH^o(тв) для досліджених сполук. Тут і надалі стандартне відхилення середнього значення величин розраховано з урахуванням критерію Стьюдента для 5% рівня значимості.

Температурну залежність тиску насиченої пари сполуку та ентальпії сублимації визначали

Таблиця 3

Результати визначення енергій та ентальпій згоряння досліджених сполук, кДж/моль

ΔU_B	π	$\Delta_c U^\circ$	$\Delta_n R T$	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_n H^\circ(\text{ТВ})$
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим					
-5412,0±5,3	4,4	-5416,4±5,3	2,5	-5413,9±5,3	-58,0±5,3
β-(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота					
-5967,1±6,8	5,4	-5972,5±6,8	1,9	-5970,6±6,8	-431,3±6,8
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2 карбонова кислота					
-4859,5±7,3	4,7	-4864,2±7,3	3,1	-4861,1±7,3	-468,0±7,3

інтегральним еффузійним методом Кнудсена. Конструктивні особливості інтегральної еффузійної установки, конструкція камери та мембран, а також методика проведення експериментів підібрані згідно з рекомендаціями [6].

Вакуумна система установки досягала розрідження 0,1 Па за 20±15 с. Масу речовини (Δm_{ef}), що ефундувала упродовж досліді, визначали за різницею маси камери до та після досліді з використанням ваг ВЛР-200 з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Точність підтримування температури зразка (Т) та тривалості еффузії (τ) становили $\pm 0,5$ К і ± 5 с відповідно.

Надійність роботи установки визначали в серії дослідів з визначення температурної залежності тиску пари еталонної бензойної кислоти марки К-1 (вміст основного компонента 99,95 мас.%) в температурному інтервалі 322,7–354,1 К з використанням набору з трьох мембран, діаметрами 2,05, 2,10 та 2,05 мм відповідно, а також окремої мембрани з отвором діаметром 1,92 мм; товщина обраних мембран становила 0,09 мм. Результати експериментально-го визначення температурної залежності тиску

насиченої пари бензойної кислоти були опрацьовані методом найменших квадратів та апроксимовані у вигляді лінійних рівнянь:

$$\ln P(\text{Па}) = (33,72 \pm 1,81) - (10727 \pm 619) \cdot 1/T,$$

коефіцієнт кореляції $R=0,9849$ для набору мембран;

$$\ln P(\text{Па}) = (35,00 \pm 0,77) - (11174 \pm 260) \cdot 1/T,$$

коефіцієнт кореляції $R=0,9982$ для мембрани діаметром 1,92 мм.

Ентальпія сублимації бензойної кислоти, розрахована з рівнянь, становить $89,2 \pm 5,1$ кДж/моль ($T_{\text{сер}}=343$ К) для набору мембран та $92,9 \pm 2,2$ кДж/моль ($T_{\text{сер}}=338$ К) для мембрани діаметром 0,56 мм і цілком узгоджується із рекомендованим значенням $90,1 \pm 0,6$ кДж/моль ($T_{\text{сер}}=353$ К) роботи [7].

Виконання дослідів з вимірювання тиску насиченої пари сполук аналогічне до виконання дослідів з бензойною кислотою. Леткі домішки, які могли спотворити результати, видаляли

Таблиця 4

Результати експериментального визначення ентальпії сублимації досліджених сполук

№	Т, К	τ , с	Перша мембрана		Друга мембрана		Третя мембрана	
			Δm , г	Р, Па	Δm , г	Р, Па	Δm , г	Р, Па
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим								
1	414,6	3619	0,00175	0,2205	0,0018	0,2200	0,00175	0,2215
2	418	3619	0,00250	0,3163	0,00245	0,3007	0,00245	0,3113
3	422,9	3696	0,00360	0,4486	0,00375	0,4534	0,0037	0,4630
4	425,1	3622	0,00380	0,4845	0,00425	0,5257	0,0041	0,5249
5	425,1	3626	0,00385	0,4903	0,004	0,4942	0,0054	0,4988
6	428,9	3625	–	–	0,00545	0,6765	0,0039	0,6939
$\ln P = (-13664 \pm 797) \cdot 1/T + (31,49 \pm 1,89)$, $\rho = 0,9888$								
β-(5-(4-нітрофеніл)-фурил-2)-проп-2-єнова кислота								
1	448,55	14400	0,00110	0,0343	0,0012	0,0363	0,00115	0,036
2	450,55	14422	–	–	0,0015	0,0454	–	–
3	455,05	14422	0,00235	0,0737	0,00235	0,0715	0,0023	0,0724
4	460,15	14422	0,00395	0,1245	0,004	0,1223	0,00385	0,1219
5	460,05	14421	–	–	–	–	0,004265	0,1351
6	441,35	21624	0,00065	0,0134	–	–	–	–
7	454,15	14424	0,00195	0,0611	0,00195	0,0592	0,00195	0,0613
$\ln P = (-23402 \pm 1210) \cdot 1/T + (48,79 \pm 2,67)$, $\rho = 0,9925$								

Результати ефузійних досліджень 5-(4-нітрофеніл)-фурил-2 карбонової кислоти

№	T, K	τ, c	Δm, г	P, Па	№	T, K	τ, c	Δm, г	P, Па
1	432,7	7212	0,00185	0,1288	7	437,2	7217	0,00265	0,1866
2	432,6	7215	0,00165	0,1148	8	427,9	9012	0,00145	0,0803
3	432,6	7220	0,00185	0,1286	9	427,5	9016	0,00140	0,0775
4	432,9	7216	0,00185	0,1287	10	423,5	10813	0,00130	0,0597
5	438,3	7215	0,00295	0,2065	11	423,2	10815	0,00135	0,0620
6	437,6	7218	0,00265	0,1853	–	–	–	–	–

$$\ln P = (15248 \pm 1209) \cdot 1/T + (33,17 \pm 2,80), \rho = 0,9871$$

на початковій стадії експерименту (формування поверхні досліджуваного зразка). Цю стадію вважали завершеною, коли швидкість випаровування зразка відтворювалася в межах $\pm 1\%$ за фіксованої температури. Первинні результати ефузійних вимірювань, тиск насиченої пари P досліджуваної речовини та температури (T), в яких здійснено дослідження, надані в табл. 4 та 5.

Розраховані з лінійної форми рівняння Клапейрона-Клаузіуса температурної залежності тиску насиченої пари значення ентальпій сублімації та середні температури інтервалів визначення $T_{\text{сеп}}$ для досліджених речовин становлять:

$$\Delta_{\text{sub}}H = 113,6 \pm 6,6 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сеп}} = 421,8 \text{ К для ОФ};$$

$$\Delta_{\text{sub}}H = 194,6 \pm 10,1 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сеп}} = 450,8 \text{ К для ФПК};$$

$$\Delta_{\text{sub}}H = 126,8 \pm 10,1 \text{ кДж/моль}, T_{\text{сеп}} = 431,5 \text{ К для ФК}.$$

Ентальпії сублімації досліджених сполук визначали в різних температурних інтервалах, що обумовлено умовами здійснення експерименту. Для перерахунку ентальпій фазових переходів з середньої температури досліджуваного інтервалу до 298 К необхідні величини зміни їх теплоємності ΔC_p під час сублімації. Для теоретичного обрахунку ΔC_p скористались напівемпіричним методом розрахунку, запропонованим у [8]:

$$\Delta_{\text{sub}}H_{298} = \Delta_{\text{sub}}H_{T_{\text{сеп}}} + (0,259 \pm 0,041) \cdot M \cdot (T_{\text{сеп}} - 298), \quad (4)$$

де M – молекулярна маса речовини, г/моль. Після перерахунку ентальпій сублімації були розраховані значення ентальпій утворення досліджених сполук в газоподібному стані при 298 К. Ці ж величини були розраховані за адитивною схемою Бенсона [9]. Значення інкрементів, використаних для розрахунків, наведені у табл. 6.

Значення ентальпій сублімації, ентальпій утворення в газі при 298 К, визначених експериментально та розрахованих теоретично, а також різниці між ними (δ) наведені в табл. 7.

Як видно з табл. 7, експериментальні значення ентальпій утворення в газоподібному стані для ФК майже співпадають з теоретично розрахованими. А ось у випадку ОФ та ФПК ця

розбіжність є доволі суттєвою.

Таблиця 6

Величини інкрементів для адитивної схеми Бенсона

Фрагмент	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль	Фрагмент	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль
O-(C _d) ₂	-137,2	C-(H) ₃ (N)	-42,2
C _d -(O)(H)	36,0	N-(C)(O)(H)	64,4
C _d -(C _d)(H)	28,4	C _d -(O)(C _B)	37,2
C _d -(C _d)(O)	37,2	C _B -(H)	13,8
C _d -(CO)(H)	32,1	C _B -(C _d)	23,8
CO-(C _d)(O)	-140,2	C _B -(NO ₂)	-2,1
O-(CO)(H)	-252,3	Фурановий цикл	-25,9
N _i -(O)	75,5		
O-(N _i)(H)	-72,4		

Таблиця 7

Розрахунок ентальпій утворення в газі досліджених сполук, кДж/моль

Речовина	$\Delta_{\text{sub}}H_{298}$	$\Delta_f H^\circ(\text{тв})$	$\Delta_f H(\text{г})$	$\Delta_f H(\text{г})$	δ
			експериментальні	розраховані	
ОФ	121,0	-58,0	63,0	76,5	-13,5
ФК	134,9	-468,0	-333,1	-332,4	0,7
ФПК	204,9	-431,3	-226,4	-287,0	-60,6

Обговорення одержаних результатів та висновки

Відмінності між експериментально одержаними та розрахованими за адитивною схемою значеннями ентальпій утворення в газоподібному стані можна пояснити внутрішньомолекулярною циклізацією за водневим зв'язком (рис. 2).

Ймовірно, енергія цих взаємодій у ОФ та ФПК різна і не враховується адитивною схемою розрахунку. Просторова структура ФК такі взаємодії виключає, хоч можлива міжмолекулярна взаємодія за водневим зв'язком, але співпадіння в межах похибки розрахунку експериментально одержаних і теоретично розрахованих ентальпій утворення в газоподібному стані її не підтверджує.

В будь-якому випадку, для прогнозування ентальпійних характеристик сполук досліджених

класів число об'єктів досліджень потребує значного розширення, а оцінювання ентальпій утворення в газоподібному стані адитивними методами може містити суттєві відхилення та потребує великої обережності при їх застосуванні.

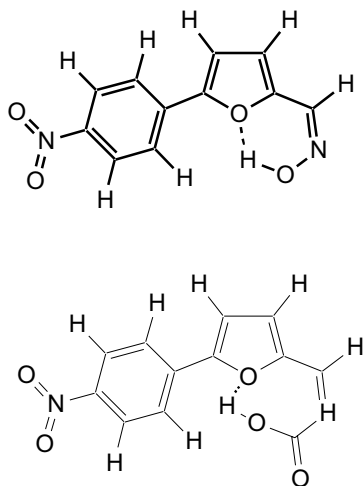


Рис. 2. Внутрішньомолекулярні взаємодії у ОФ та ФПК

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Datta A., Walia S., Parmar B.S. Some Furfural Derivatives as Nitrification Inhibitors // *J. Agric. Food Chem.* – 2001. – Vol.10. – № 49. – P.4726-4731.
2. Discovery of molecules for the treatment of neuropathic pain: synthesis, antiallodynic and antihyperalgesic activities of 5-(4-nitrophenyl)-furoic-2-acid hydrazones / Yogeewari P., Menon N., Semwal A., Arjun M., Sriram D. // *Eur J Med Chem.* – 2011. – Vol.46. – № 7. – P.2964-2970.
3. Rossini F.D. Heat of formation of water // *J. Res. Natl. Inst. Stan.* – 1931. – Vol. 6. – P.1-36.
4. Dibrivnyi V.M. Khimichna termodynamika Bor-, Silicij ta Nitrogenmisnyh organichnyh peroksydiv [Chemical thermodynamics of Bohr-, Silicium- and Nitrogen-containing organic peroxides] Lviv. – 2008. – 390 p.
5. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1978. – № 10. – P.903-906.
6. Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M. The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus // *Thermochimica Acta.* – 1990. – Vol.171. – P.169-183.
7. Chickos J.S., Acree W.E. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880-2002 // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2003. – Vol.32. – № 2. – P.519-878.
8. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой / Собечко И.Б., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В., Прокоп Р.Т., Величковская Н.И., Горак Ю.И., Дибривный В.Н., Обушак М.Д. // *Журн. физ. химии.* – 2014. – Т.88. – №. 12. – С.1885-1892.
9. Benson S. W. Bond Energies // *J. Chem. Educ.* – 1965. – Vol.42. – № 9. – P.502-518.

Надійшла до редакції 4.01.2017

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME PARA-NITRO-PHENYL DISUBSTITUTED FURAN DERIVATIVES

A.S. Marshalek ^a, R.T. Prokop ^a, I.B. Sobechko ^a, Yu.I. Horak ^b, V.M. Dibrivnyi ^a

^a Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

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

The combustion enthalpies ($\Delta_c H^\circ$) of 5-(3-nitrophenyl)-furyl-2-oxime (FO), 5-(3-nitrophenyl)-furyl-2-carboxylic acid (FA) and β -(5-(3-nitrophenyl)-furyl-2-propenoic acid (FPA) have determined using bomb calorimeter, these values being equal to -5413.9 ± 5.3 , -4861.1 ± 7.3 and -5970.6 ± 6.8 kJ mol⁻¹, respectively. The formation enthalpies of the studied compounds in solid state have been calculated (-58.0 ± 5.3 , -431.3 ± 6.8 and -468.0 ± 7.3 kJ mol⁻¹ for FO, FPA and FA, respectively). The temperature dependences of vapor pressures were determined using effusion integral Knudsen method, from which the sublimation enthalpies ($\Delta_{sub} H$) have been calculated (113.6 \pm 6.6 kJ mol⁻¹ at T=421.8 K, 194.6 \pm 10.1 kJ mol⁻¹ at T=450.8 K and 126.8 \pm 10.1 kJ mol⁻¹ at T=431.5 K for FO, FPA and FA, respectively). The sublimation enthalpies were adjusted to 298 K. From the obtained data, the formation enthalpies in the gaseous state for the studied compounds have been calculated. The values of the formation enthalpies in the gaseous state of the investigated compounds derived experimentally were compared with those calculated theoretically on the basis of Benson additive scheme. Taking into account the differences between the formation enthalpies of investigated substances in the gaseous state obtained experimentally and the calculated values from the additive scheme, some assumptions have been made concerning the intramolecular interactions in the compounds under study.

Keywords: 5-(4-nitrophenyl)-furyl-2-oxime; 5-(4-nitrophenyl)-furyl-2-carboxylic acid; β -(5-(4-nitrophenyl)-furyl-2-propenoic acid; formation; sublimation enthalpy; bomb calorimetry; effusion integral Knudsen method.

REFERENCES

1. Datta A., Walia S., Parmar B.S. Some furfural derivatives as nitrification inhibitors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, vol. 10, no. 49, pp. 4726-4731.
2. Yogeewari P., Menon N., Semwal A., Arjun M., Sriram D. Discovery of molecules for the treatment of neuropathic pain: synthesis, antiallodynic and antihyperalgesic activities of 5-(4-nitrophenyl)-furoic-2-acid hydrazones. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2011, vol. 46, no. 7, pp. 2964-2970.
3. Rossini F.D. Heat of formation of water. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 1931, vol. 6, pp. 1-36.
4. Dibrivnyi V.M., Khimichna termodynamika Bor-, Silicij ta Nitrogenmisnyh 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).
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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. Termodynamicheskiye svoystva furan-2-karbonovoi i 3-(2-furyl)-2-propenovoi kislot [Thermodynamic properties of furan-2-carboxylic and 3-(2-furyl)-propanoic acids]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 88, no. 12, pp. 1885-1892. (in Russian).
9. Benson S.W. Bond energies. *Journal of Chemical Education*, 1965, vol. 42, no. 9, pp. 502-518.