

РЕЗЮМЕ

По температурной зависимости растворимости этилового эфира 2-циано-3-[5-(2-нитрофенил) - 2-фуран] акриловой кислоты, (I), этилового эфира 2-циано-3-[5-(3-нитрофенил) - 2-фуран] акриловой кислоты (II), этилового эфира 2-циано-3-[5-(4-нитрофенил) - 2-фуран] акриловой кислоты (III), в этилацетате рассчитаны парциальные энтальпия и энтропия растворения. С учетом энтальпии плавления, определенных по данным дифференциально-термического анализа и перечисленных на 298 К, рассчитаны энтальпии и энтропии смешения при 298 К.

SUMMARY

For the temperature dependence of the solubility of ethyl 2-cyano-3-[5-(2-nitrophenyl)-2-furan]acrylic acid (I), 2-cyano-3-[5-(4-nitrophenyl)-2-furan]acrylic acid (II), 2-cyano-3-[5-(5-nitrophenyl)-2-furan]acrylic acid (III), in ethylacetate enthalpy and entropy of dissolution were calculated. Taking into account the enthalpy of fusion determined using the differential thermal analysis and adjusted to 298K, enthalpies and entropies of mixing at 298 K were calculated.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ковтуненко В.О. Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему / В.О. Ковтуненко. – Київ: Перун, 1997. – 464 с.
2. Лесюк А.И. Синтез и превращения производных и аналогов α -цианокоричной кислоты / А.И. Лесюк, И.С. Федорович, Н.Д.Обушак // Журнал органической химии. – 2000. – Т.36, Вып.11. – С. 1727–1732.
3. 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, etc.. // Russ. J. Phys. Chem. A – 2015. – Vol. 89, No. 6. – P. 919-925.
4. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот / И.Б. Собечко, Ю.Я.Ван-Чин-Сян, В.В.Кочубей и др. // Журнал физической химии. – 2014. – Т.88, № 12. – С. 1885-1892.
5. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях / И.Б. Собечко, Р.Т. Прокоп, Ю.И. Горак и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №4. – С. 12-15.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов / Н.А. Смирнова. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.

Поступило до редакції 21.09.2016 р.

А. С. Маршалек, І. Б. Собечко, Ю. І. Горак*, В. М. Дібрівний, В. П. Новіков
Національний університет "Львівська політехніка"
***Львівський національний університет імені Івана Франка**

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІТРОФЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ ОКСИМУ ФУРФУРОЛУ

Дизаміщені похідні фурану знайшли широке застосування в фармацевтичній та хімічній промисловості. Зокрема, фенільні похідні оксиму фурфуролу проявляють спазмолітичні [1], судинорозширювальні [2], кардіотропні [3] та антивірусні [4] властивості. Знання термодинамічних властивостей даних сполук дозволить розраховувати енергетичні параметри хімічних процесів за їх участі та знаходити оптимальні умови їх проведення.

Структурні формули 5-(2-нітрофеніл)-фурил-2 оксиму, 5-(3-нітрофеніл)-фурил-2 оксиму та 5-(4-нітрофеніл)-фурил-2 оксиму наведені на схемі 1.

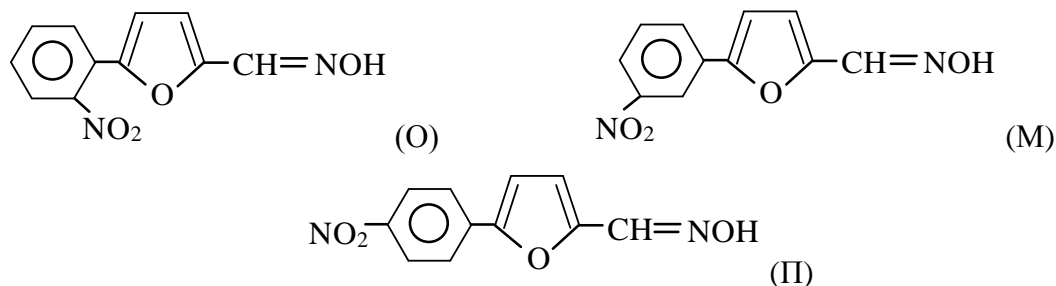


Схема 1. Структурні формули досліджених сполук

Досліджені сполуки одержані за наступною схемою: суміш 0.023 моль відповідного 5-(нітрофеніл)-2-фурил-карбальдегіду, 0.03 моль гідроксиламіну солянокислого та 2 г плавленого ацетату натрію у 20 мл етанолу кип'ятили впродовж 4 год. Після охолодження при перемішуванні в

суміш додали 30 мл води. Одержаний осад відфільтровували та тричі перекристалізували з етанолу. Будову синтезованих сполук підтверджували даними ЯМР-спектроскопії. Спектри ЯМР ^1H записували на спектрометрі Varian 600 (600 МГц). Як розчинник використовували - ДМСО- d_6 . Хімічні зміщення (δ , м.ч.) наведені відносно сигналу ДМСО та ацетону. Дані спектрів ЯМР ^1H наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Спектри ЯМР ^1H досліджених сполук

Сполука	Хімічні зміщення, δ , м.ч.
О	6.96 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H, fur), 7.41 (д, $J = 3.5$ Гц, 1H, fur), 7.47 (с, 1H, CH), 7.64 (т, $J = 8.7$ Гц, 1H, C_6H_4), 7.78 (т, $J = 8.1$ Гц, 1H, C_6H_4), 7.88 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H, C_6H_4), 7.91 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H, C_6H_3), 11.20 (с, 1H, NOH).
М	7.32 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H, fur), 7.43 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H, fur), 7.68 (с, 1H, CH), 7.74 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H, C_6H_4), 8.19 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H, C_6H_4), 8.24 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H, C_6H_4), 8.53 (с, 1H, C_6H_4), 8.05 (с, 1H, NOH)
П*	12.10 (с, 0.18H, син-ОН), 11.56 (с, 0.82H, анти-ОН), 8.30 (м, 2H), 8.10 (с, 0.82H, анти-СН), 8.00 (д, $J = 8.9$ Гц, 0.36H, син- C_6H_4), 7.97 (д, $J = 8.9$ Гц, 1.64H, анти- C_6H_4), 7.67 (с, 0.18H, син-СН), 7.45 (д, $J = 3.6$ Гц, 0.18H, син-fur), 7.41 (д, $J = 3.6$ Гц, 0.82H, анти-fur), 7.36 (д, $J = 3.6$ Гц, 0.18H, син-fur), 6.91 (д, $J = 3.6$ Гц, 0.82H, анти-fur)

* Співвідношення анти-син конформерів 9:41 (~1:4.55)

Енергію згоряння сполук визначали за допомогою калориметра В-08-МА з ізотермічною оболонкою (± 0.003 К). Енергетичний еквівалент калориметричної системи ($W=14901\pm 11$ Дж/В) визначали спалюванням еталонної бензойної кислоти марки К-1 (вміст основного компонента 99.95% мас.), теплота згоряння якої з урахуванням фактора Джессупа становить $\Delta U_C = -26434.4$ Дж/г.

Досліджені речовини за нормальних умов перебувають у твердому агрегатному стані. Перед проведенням досліду їх перетирали в халцедонової ступці, таблетували у прес-формі та поміщали в платинову чашку. Зразки спалювали в териленовій ампулі для запобігання окиснення зразка до початку досліду. Запалювання зразків в умовах досліду 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 згоряння на наявність моно- та діоксиду карбону, сажі та нітратної кислоти. Кількість утвореного діоксиду карбону визначали за методом Россіні [5] з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Надійність газового аналізу підтверджена серією експериментів зі спалювання еталонної бензойної кислоти. Вміст монооксиду карбону 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 0.1н розчином NaOH.

Енергію згоряння ($U_{C(298,15)}$) в умовах досліду обчислювали за рівнянням 1:

$$-\Delta U_{B(298,15)} = \frac{W \cdot \Delta T - q_n - q_k + q_c + q_a}{m_{\text{табл}}} \quad (1)$$

де $m_{\text{табл}}$ – маса зразка речовини, яка згоріла під час дослід ; W – енергетичний еквівалент калориметричної системи, ΔT – істинне зростання температури; q_n , q_k , q_c , q_a – поправки на теплоти згоряння нитки, утворення розчину нітратної кислоти, утворення сажі та згоряння териленової ампули відповідно; $m_{\text{exp}}/m_{\text{calc}}$ – повнота згоряння сполук в умовах досліду.

Для обчислень використано теплоти згоряння (Дж/г) в умовах бомби: нитка – 16704.2; утворення HNO_3 – 59000; сажа – 32800 [6]. Кількість вуглекислого газу, що утворюється під час спалювання 1 г бавовняної нитки, становить 1.6284 г. Первинні результати калориметричного визначення енергії згоряння речовин та повнота їх згоряння наведені в табл. 2.

Зміну внутрішньої енергії реакції згоряння сполук в стандартних умовах ($\Delta_C U^0$) визначали за формулою:

$$\Delta_C U^0 = \Delta U_B + \pi \quad (2)$$

де ΔU_B – середнє значення зміни внутрішньої енергії при згорянні сполук в умовах калориметричного досліду, кДж/моль; π – поправка Уошберна у кДж/моль, розрахована за рівнянням [7]:

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

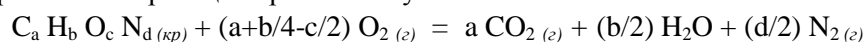
де P – тиск кисню в бомбі (атм.); a, b, c – кількості атомів карбону, гідрогену та кисню відповідно у молекулі сполуки.

Таблиця 2

Експериментальні дані визначення енергій згоряння досліджених сполук

$m_{\text{табл}}, \text{г}$	$\Delta T, \text{К}$	$q_{\text{ш}}, \text{Дж}$	$q_{\text{к}}, \text{Дж}$	$q_{\text{с}}, \text{Дж}$	$q_{\text{а}}, \text{Дж}$	$\Delta U_{\text{в}}, \text{Дж/г}$	$m_{\text{екс}}/m_{\text{теор}}$
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
0.170195	0.306788	111.3	9.4	38.2	488.0	23508	0.9996
0.190055	0.306326	118.1	8.9	23.6	-	23473	0.9995
0.219475	0.352733	124.4	8.9	39.5	-	23521	0.9998
0.139450	0.253434	106.7	7.7	22.3	412.4	23463	0.9995
0.185485	0.331385	119.5	11.8	27.6	473.7	23509	0.9999
0.227655	0.365865	121.1	10.3	25.9	-	23484	0.9997
0.159940	0.287505	110.5	9.8	29.0	433.1	23507	0.9998
$\Delta U_{\text{в сер}} = 23495 \pm 21 \text{ Дж/г}, W = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
0.147055	0.30184	88.6	12.4	27.7	994.8	23322	0.9999
0.268435	0.460200	94.5	14.8	28.2	499.8	23382	0.9995
0.157370	0.253327	120.7	7.1	27.4	-	23349	0.9997
0.296960	0.470822	102.6	18.9	29.7	-	23316	0.9999
0.211560	0.370223	103.5	15.6	27.8	484.2	23356	0.9998
0.173395	0.305069	97.4	12.1	28.3	419.5	23329	0.9995
0.239780	0.415666	99.0	9.8	28.0	516.1	23342	0.9996
$\Delta U_{\text{в сер}} = 23342 \pm 21 \text{ Дж/г}, W = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							
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
$\Delta U_{\text{в}} = 23308 \pm 23 \text{ Дж/г}, W = 14901 \pm 11 \text{ Дж/В}$							

Стандартну ентальпію згоряння речовин знаходили, враховуючи поправку на роботу розширення $\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT$, де Δn – зміна кількості молів газоподібних сполук, розрахована за стехіометричними рівняннями реакції горіння сполук:



Стандартні ентальпії утворення речовин у конденсованому стані знаходили за рівнянням $\Delta_f H^\circ(C_a H_b O_c N_{d(\text{тв})}) = a \cdot \Delta_f H^\circ(CO_{2,\text{г}}) + b/2 \cdot \Delta_f H^\circ(H_2O, \text{рід}) - \Delta_c H^\circ(C_a H_b O_c N_{d(\text{тв})})$, використовуючи величини: $\Delta_f H^\circ(CO_{2,\text{г}}) = -393.512 \pm 0.045 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f H^\circ(H_2O, \text{рід}) = -285.830 \pm 0.040 \text{ кДж/моль}$ [7]. В табл. 3 наведені значення величин (кДж/моль) $\Delta U_{\text{в}}$, $\Delta_c U^\circ$, $\Delta_c H^\circ$, $\Delta_f H^\circ(\text{тв})$ для досліджених сполук. Тут і надалі стандартне відхилення середнього значення величин розраховано з урахуванням критерію Стьюдента для 5% рівня значимості.

Таблиця 3

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

$\Delta U_{\text{в}}$	π	$\Delta_c U^\circ$	$\Delta n RT$	$\Delta_c H^\circ$	$\Delta_f H^\circ(\text{тв})$
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим					
-5455.4±4.8	4.4	-5459.8±4.8	2.5	-5457.3±4.8	-14.6±4.8
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим					
-5419.9±4.9	4.4	-5424.3±4.9	2.5	-5421.8±4.9	-50.1±4.9
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

Температурну залежність тиску насиченої пари сполук та ентальпії сублімації визначали інтегральним ефузійним методом Кнудсена. Конструктивні особливості інтегральної ефузійної установки, конструкція камери та мембран, а також методика проведення експериментів підібрані згідно з рекомендаціями [8].

НЕОРГАНІЧНА, АНАЛІТИЧНА ТА ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Вакуумна система установки досягла розрідження 0.1 Па за 20 ± 15 с. Масу речовини (Δm_{ef}), що ефундувала упродовж досліду, визначали за різницею маси камери до та після досліду з використанням ваг ВЛР-200 з точністю $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Точність підтримування температури зразка (T) та тривалості ефузії (τ) становили ± 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, товщиною 0.09 мм. Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари бензойної кислоти були опрацьовані методом найменших квадратів та апроксимовані у вигляді лінійного рівняння:

$$\ln P(\text{Па}) = (33.72 \pm 1.81) - (10727 \pm 619) \cdot 1/T; R = 0.9849.$$

Ентальпія сублимації бензойної кислоти, розрахована з рівняння, становить 89.2 ± 5.1 кДж/моль ($T_{сер} = 343$ К) і цілком узгоджується із рекомендованим значенням 90.1 ± 0.6 кДж/моль ($T_{сер} = 353$ К) роботи [9].

Виконання дослідів з вимірювання тиску насиченої пари сполук аналогічне до проведення дослідів з бензойною кислотою. 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 $\pm 1\%$ за фіксованої температури. Первинні результати ефузійних вимірювань, тиск насиченої пари P досліджуваної речовини та температури (T), в яких проведено дослідження, представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати експериментального визначення ентальпії сублимації досліджених сполук

Т, К	τ, с	Перша мембрана		Друга мембрана		Третя мембрана	
		Δm, г	P, Па	Δm, г	P, Па	Δm, г	P, Па
5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
387.1	7236	0.00555	0.3380	0.00575	0.3397	0.00610	0.3730
388.2	3640	0.00315	0.3819	0.00340	0.3999	0.00350	0.4261
396.6	3634	0.00710	0.8714	0.00760	0.9050	-	-
397.1	3659	0.00705	0.8599	0.00875	1.0350	0.00885	1.0840
377.4	10843	0.00355	0.1425	0.00450	0.1752	0.00395	0.1592
378.9	10838	0.00440	0.1770	0.00465	0.1815	0.00480	0.1939
381.3	10844	0.00655	0.2642	0.00635	0.2484	-	-
$\ln P = (-13449 \cdot 1/T \pm 921) + (33.79 \pm 2.38), \rho = 0.9821$							
5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
402.5	7234	0.00477	0.2963	0.00500	0.3013	0.00490	0.3056
405.4	7240	0.00679	0.4229	0.00740	0.4472	0.00665	0.4160
406.0	7240	0.00771	0.4806	0.00790	0.4777	0.00790	0.4945
408.7	7235	0.00860	0.5382	0.00925	0.5616	0.00940	0.5908
410.2	7234	0.00835	0.5236	0.00845	0.5140	0.00815	0.5132
419.8	7222	0.01920	1.2200	0.01735	1.0700	0.01775	1.1330
395.7	10822	0.00485	0.1997	0.00495	0.1977	0.00495	0.2046
407.2	10824	0.00925	0.3862	0.00910	0.3686	0.00935	0.3921
407.5	10825	0.01105	0.4615	0.01145	0.4639	0.01130	0.4740
394.1	10828	0.00335	0.1376	0.00350	0.1394	0.00340	0.1402
390.0	10827	0.00250	0.1021	0.00260	0.1030	0.00260	0.1067
$\ln P = (-13109 \cdot 1/T \pm 790) + (31.40 \pm 1.96), \rho = 0.9736$							
5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксим							
414.6	3619	0.00175	0.2205	0.00180	0.2200	0.00175	0.2215
418.0	3619	0.00250	0.3163	0.00245	0.3007	0.00245	0.3113
422.9	3696	0.00360	0.4486	0.00375	0.4534	0.00370	0.4630
425.1	3622	0.00380	0.4845	0.00425	0.5257	0.00410	0.5249
425.1	3626	0.00385	0.4903	0.00400	0.4942	0.00540	0.4988
428.9	3625	-	-	0.00545	0.6765	0.00390	0.6939
$\ln P = (-13664 \pm 797) \cdot 1/T + (31.49 \pm 1.89), \rho = 0.9888$							

Розраховані з лінійної форми рівняння Клапейрона-Клаузіуса температурної залежності тиску насиченої пари значення ентальпії сублімації та середні температури інтервалів визначення $T_{сер}$ для досліджених речовин становлять: $\Delta_{sub}H = 111.8 \pm 7.7$ кДж/моль, $T_{сер} = 387.3$ К для О; $\Delta_{sub}H = 109.0 \pm 6.6$ кДж/моль, $T_{сер} = 404.9$ К для М; $\Delta_{sub}H = 113.6 \pm 6.6$ кДж/моль, $T_{сер} = 421.8$ К для П.

Ентальпії сублімації досліджених сполук визначали в різних температурних інтервалах, що обумовлено умовами проведення експерименту. Для перерахунку ентальпії 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 [10]:

$$\Delta_{sub}H_{298} = \Delta_{sub}H_{T_{сер}} + (0.259 \pm 0.041) \cdot M \cdot (T_{сер} - 298) \quad (4)$$

де М – молекулярна маса речовини (г/моль). Після перерахунку ентальпії сублімації були розраховані значення ентальпії утворення досліджених сполук в газоподібному стані при 298 К. Ці ж величини були розраховані за адитивною схемою Бенсона [11]. Значення інкрементів, використаних для розрахунків, наведені у табл. 5.

Таблиця 5

Значення інкрементів для схеми Бенсона

Фрагмент	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль	Фрагмент	$\Delta_f H_{298}$, кДж/моль
O-(C _d) ₂	-137.2	C _d -(O)(C _B)	36.1
C _d -(O)(H)	36.0	C _B -(H)	13.8
C _d -(C _d)(H)	28.4	C _B -(C _d)	23.8
C _d -(C _d)(O)	37.2	C _B -(NO ₂)	-0.5
N _i -(OH)	-17.2	Фурановий цикл	-25.9

Значення ентальпії сублімації, ентальпії утворення в газі при 298 К, визначених експериментально та розрахованих теоретично, а також різниці між ними (δ) наведені в табл. 6.

Таблиця 6

Розрахунок ентальпії утворення в газі досліджених сполук (кДж/моль)

Речовина	$\Delta_{sub}H_{298}$	$\Delta_f H^0$ (тв)	$\Delta_f H$ (г)	$\Delta_f H$ (г)	δ
			експ.	розн.	
О	117.2	-14.6	102.6	56.7	45.9
М	115.4	-50.1	65.3	56.7	8.6
П	121.0	-58,0	63.0	56.7	6.3

Як видно з табл. 6, експериментальні значення ентальпії утворення в газоподібному стані для М та П приблизно рівні та суттєво відрізняються від відповідної величини для О, в той же час вони доволі близькі до розрахованих теоретично. Відмінності між експериментально одержаними та розрахованими за адитивною схемою значеннями ентальпії утворення в газоподібному стані для орто-ізомеру можна пояснити внутрішньомолекулярною циклізацією за водневим зв'язком (Схеми 2 та 3). Участь у цій циклізації кисню з нітрогрупи для О спричиняє більше відхилення від теоретично розрахованого значення ентальпії утворення.

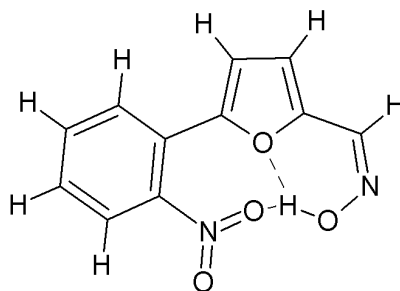


Схема 2. Внутрішньомолекулярні взаємодії в молекулі 5-(2-нітрофеніл)-фурил-2-оксиму

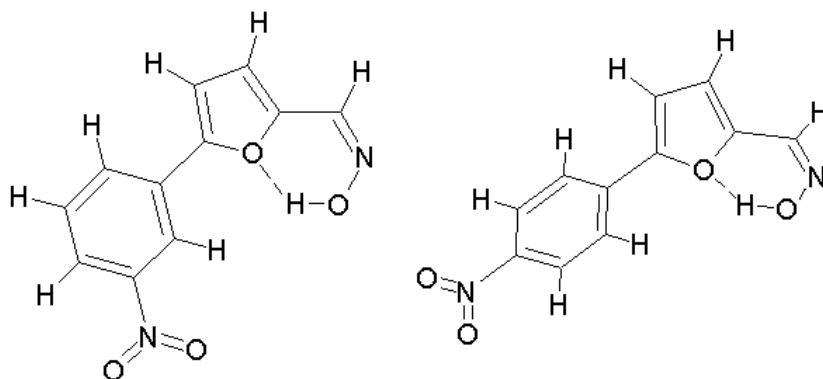


Схема 3. Внутрішньомолекулярні взаємодії в молекулах 5-(3-нітрофеніл)-фурил-2-оксиму та 5-(4-нітрофеніл)-фурил-2-оксиму

РЕЗЮМЕ

Методом бомбової калориметрії спалювання визначені ентальпії згоряння нітрофенільних похідних фурил-2 оксиму. Розраховані ентальпії утворення досліджених сполук в твердому стані. Інтегральним ефузійним методом Кнудсена досліджені температурні залежності тиску насиченої пари, за якими розраховані ентальпії сублімації. 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.

РЕЗЮМЕ

Методом бомбовой калориметрии сжигания определены энтальпии сгорания нитрофенильных производных фурил-2-оксима. Рассчитаны энтальпии образования исследованных соединений в твердом состоянии. Интегральным эффузионным методом Кнудсена исследованы температурные зависимости давления насыщенного пара, по которым рассчитаны энтальпии сублимации. Рассчитаны энтальпии образования исследованных соединений в газообразном состоянии. Проведено сравнение экспериментально полученных величин энтальпий образования в газообразном состоянии для исследованных соединений и теоретически рассчитанных по аддитивной схеме Бенсона.

SUMMARY

The enthalpies of combustion of nitrophenyl derivatives furyl-2-oxime were specified by burning bomb calorimetry method. The enthalpies of formation of the studied compounds in the solid state were calculated. By integral Knudsen effusion method the temperature dependences of saturated vapor pressure were investigated, on which calculated the enthalpies of sublimation. The enthalpies of formation of the studied compounds in gaseous state were calculated. The experimentally obtained enthalpies of formation in gaseous state and theoretically calculated by Benson additive scheme for studied compounds were compared.

ЛІТЕРАТУРА

1. Патент US4207319 A. Thienyl or furyl phenyl O-hetero amino alkyl oximes and use thereof / P. Bessin, J. Laforest, G. Thuillier; заявник і власник патенту Albert Rolland S.A.; заявлено 14.04.1978; опубл. 10.06.1980.
2. Патент DE2449205 A1. Diaromatische o-(aminoalkyl)-oxime, verfahren zu ihrer herstellung und sie enthaltende arzneimittelzubereitungen / G. Thuillier, J. Laforest, P. Bessin; заявник і власник патенту Centre Europeen de recherches pharmacologiques, S.A.R.L. Arcueil Cerpha; заявлено 16.10.1974; опубл. 24.04.1975.
3. Патент DE2449205 A1. Neue zwischenprodukte fuer die herstellung von diaromatischen o-(aminoalkyl)oximen / J. Laforest; заявник і власник патенту Albert Rolland S.A.; заявлено 05.06.1979; опубл. 13.12.1979.
4. Патент CA2163175. Anti-viral aromatic o-alkylated oximes, ethers and thioethers/ W.G.Brouwer; заявник і власник патенту Crompton Co./CIE; заявлено 17.11.1995; опубл. 31.05.1996.
5. Rossini F.D. The heats of combustion of methane and carbon monoxide / F.D. Rossini // J. Res. Nat. Bur. Standards. – 1931. – Vol. 6. – P.37-49.
6. Дібрівний В.М. Хімічна термодинаміка бор-, силіцій- та нітрогеновмісних органічних пероксидів : дис... д-ра хім. наук: 02.00.04 / Дібрівний В. М.; Національний ун-т "Львівська політехніка". - Львів, 2008. - 390 с.
7. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // J. Chem. Thermodynamics. – 1978. – Vol. 10, Iss. 10. – P. 903-906.
8. Ribeiro da Silva A.V.M., The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus / A.V.M. Ribeiro da Silva, J.S.M. Monte // Thermochemica Acta. – 1990. – Vol. 171. – P. 169-183.
9. Chickos J.S. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880-2002 / J.S. Chickos, W.E. Acree // J. Phys. Chem.Ref. Data. – 2003. – Vol. 32, №2. – P. 519-878.
10. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот / И.Б. Собечко, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, В.В. Кочубей и др. // Журнал физической химии. – 2014. – Т.88, № 12. – С. 1885-1892.
11. Benson, S.W. Bond energies / S.W. Benson // J. Chem. Educ. – 1965. – N.42. – P. 502-518.

Поступило до редакції 01.12.2016 р.