**ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ 5-[2-НИТРО-ФЕНИЛ]ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА И 5-[2-НИТРОФЕНИЛ]ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Дибривный В.Н., Кочубей В.В., Прокоп Р.Т., Пуняк М.Я.,

Обушак Н.Д.,\* Горак Ю.И.\*

*Национальный университет “Львовская политехника”,*

*Украина, 79013, г. Львов, пл. Св.Юра ¾*

*\** *Львовский национальный университет имени Ивана Франка,*

*Украина, 79005, г. Львов, ул. Кирила и Мефодия 6*

*E-mail:* phys.chem.lp@gmail.com

Производные арилфуранов содержат в своем строении так называемые фармакофоры (структурные элементы), благодаря которым большинство из этих соединений являются лекарственными препаратами. На их основе изготавливают антиоксиданты, сердечнососудистые, противогрибковые и антибактериальные препараты. Учитывая широкий спектр использования арилфуранов, важно подробно изучить их термодинамические свойства для дальнейшего их применения в различных отраслях.

Образцы 5-(2-нитро-фенил)фуран-2 карбальдегида (I) и 5-(2-нитрофенил)фуран-2 карбоновой кислоты синтезировали взаимодействием фурфурола или фуран-2-карбоновой кислоты с раствором арендиазоний хлорида, полученного диазотированием соответствующего амина. Продукты отфильтровывали и очищали многократной перекристаллизацией из смеси этанол – диметилформамид.

Исследованные соединения при нормальных условиях - кристаллические вещества, идентификацию которых подтверждали результатами элементного анализа, ИК–спектроскопии. Спектры не показали связей, не присущих исследованным веществам. Чистоту исследованных соединений подтверждали методом тонкослойной хроматографии.

Энтальпии сгорания веществ определяли на модернизированном калориметре В-08-МА, оснащенном изотермической (±0,003К) оболочкой. Энергетический эквивалент калориметрической системы W определен с точностью ± 0,06 % сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1. Начальное давление кислорода, предварительно очищенного от горючих примесей, углекислого газа и воды, составляло 29,4×105 Па. Начальная температура главного периода во всех экспериментах составляла 298,15 К.

Поджигание образцов инициировали хлопчатобумажной нитью, привязанной к платиновой проволочке (d=0,1мм). Для увеличения полноты сгорания перед сжиганием образец альдегида герметизировали в териленовых ампулах. После каждого сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на присутствие моно- и диоксида углерода, сажи и азотной кислоты. Количество образовавшегося диоксида углерода определяли по методу Россини [1] с точностью ± 1×10-4 г. Содержание монооксида углерода контролировали при помощи индикаторных трубок с точностью ± 1×10-6 г. Количество сажи, которая образовалась на стенках платинового тигля, определяли взвешиванием с точностью ± 5×10-6 г. Значения энергий сгорания ∆UВ соединений отнесены к реакции:

*CaHbOcNd (р) +(a+b/4-c/2) O2 (г) = a CO2 (г) +(b/2) H2O +(d/2) N2* (1)

При расчете учитывали поправки на сгорание териленовой ампулы *qам*, хлопчатобумажной нити *qн*, образование сажи *qc* и раствора азотной кислоты ****.

Результаты определения энергий сгорания ∆Ub исследованных пероксидов представлены в таблице 1. Другие обозначения: m − масса исходного образца, **∆Τ** − истинный подъем температуры в опыте.

Таблица 1

Результаты экспериментального определения энергии сгорания

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| m, г | ΔT, В | qам, Дж | qн, Дж | ,Дж | qс, Дж | -ΔUb, Дж·г-1 | mэксп/mрасч |
| 5-(2-нитрофенил)фуран-2карбальдегид (I) | | | | | | | |
| 0.32424 | 0.5592 | 795.4 | 100.4 | 8.3 | 17.6 | 23701 | 0.9964 |
| 0.30861 | 0.5368 | 834.7 | 87.8 | 9.4 | 23.3 | 23639 | 0.9996 |
| 0.35576 | 0.6065 | 800.2 | 94.1 | 10.6 | 40.8 | 23683 | 0.9972 |
| 0.27531 | 0.4826 | 802.6 | 110.4 | 11.8 | 49.6 | 23677 | 0.9968 |
| 0.30758 | 0.5366 | 834.0 | 108.1 | 11.8 | 21.5 | 23635 | 0.9994 |
| 0.35026 | 0.5968 | 698.5 | 112.3 | 11.8 | 5.0 | 23710 | 0.9994 |
| Среднее значение ***-∆****Ub***=** 23674±31 Дж/г | | | | | | | |
| 5-(2-нитрофенил)фуран-2карбоновая кислота (II) | | | | | | | |
| 0.18198 | 0.2529 | - | 81.6 | 4.1 | 21.0 | 21204 | 0.9845 |
| 0.22174 | 0.3097 | - | 90.5 | 3.5 | 20.0 | 21200 | 0.9908 |
| 0.24311 | 0.3395 | - | 113.8 | 5.3 | 34.1 | 21198 | 0.9899 |
| 0.22172 | 0.3010 | - | 86.4 | 5.3 | 53.0 | 21194 | 0.9703 |
| 0.17887 | 0.2469 | - | 98.7 | 2.4 | 25.8 | 21190 | 0.9753 |
| 0.24223 | 0.3322 | - | 86.5 | 5.3 | 39.4 | 21197 | 0.9782 |
| Среднее значение ***-∆****Ub***=** 21197±5 Дж/г | | | | | | | |

Стандартные энтальпии сгорания ∆CH0298,15 исследованных веществ вычислены с учетом поправки Уошберна π, рассчитанной согласно [2,3], и поправки на работу расширения **∆**nRT. Δn **–** изменение количества молей газообразных соединений в уравнении (1).

∆CH0298,15= ***∆****Ub*****+π+ΔnRT (2)

Для расчета стандартных энтальпий образования исследованных соединений в конденсированном состоянии использовались следующие ключевые величины ∆fH0298,15 кДж/моль: (-285,830±0,042) (Н2О, ж.); (-393,514±0,046) (СО2, г.) [4].

Результаты калориметрического определения стандартных энергий и энтальпий сгорания и образования пероксидов представлены в таблице 2. Стандартное отклонение среднего значения величин вычислено с учетом критерия Стьюдента для 5 %-го уровня значимости.

Таблица 2

Энергии и стандартные энтальпии сгорания и образования исследованных веществ (кДж/моль)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соед. | *-ΔU* | **-π** | *ΔnRT* | *-ΔсН0298.15,* | *-ΔfH0(298.15K),(тв)* | *-ΔfH0(298.15K),(г)* |
| I | 5141.56.8 | 4.5 | 1.9 | 5137.0±6.8 | 193.9±6.8 | 86,1±9,7 |
| II | 4942.71.1 | 5.0 | 3.1 | 4937.7±1.1 | 394,4±1.1 | 247±12 |

Принимая во внимание малую летучесть исследованных веществ для измерения их температурной зависимости давления насыщенного пара использовали интегральный эффузионный методом Кнудсена. Конструкция установки Кнудсена описана в 5. Вакуумная система установки обеспечивала достижение остаточного давления 0,1Па за 35±5с. Точность термостатирования, измерения температуры и времени эффузии составили: ±0,1К, ±0,05К и ±5с, соответственно. Массу эффундировавшего в опыте вещества определяли по разнице массы эффузионной камеры до и после опыта с точностью ±5⋅10-5 г. Эффективное время эффузии (расчетное время эффузии в стационарном режиме, при котором масса эффундировавшего вещества равна таковой в нестационарном режиме) составляло 75с.

Коэффициенты уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара, температурный интервал и стандартные энтальпии испарения и сублимации исследованных соединений при средней температуре интервала и пересчитанная при 298К приведены в таблице 3.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара, стандартные энтальпии и энтропии испарения и сублимации исследованных соединений

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соеди  нение | *T1–Т2,*  К | *А* | -*В*.10-2,  К | *Δsub(vap)H°(Tm)* кДж/моль | *Δsub(vap)H°298*  кДж/моль |
| I (тв) | 346,6–368,0 | 34,3±1,9 | 126,6±6,9 | 105,2±5,7 | 107,8 ±6,7 |
| I (ж) | 378,0–393,3 | 23,2±1,0 | 84,2±4,0 | 70,0±3,3 | 78.5±4.3 |
| II (тв) | 378,0–393,3 | 38,9±2,8 | 167±11 | 139,2±9,9 | 147±11 |

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. F. D. Rossini. J. Res. Nat. Bur. Standards. 1931. V. 6. p.37.
2. Ed. F. D. Rossini. Experimental Thermochemistry. Interscience Publishers. N. Y., London. 1956. V. 2. 326 p.
3. Ed. Sunner S., Mansson M. Experimental Chemical Thermodynamics, V.1. Combustion calorimetry. Interscience Publishers. Pergamon Press.1979. 459 p.
4. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977. // J. Chem. thermodynamics 1978. № 10. P. 903.
5. Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M.// Thermochimica Acta. 1990. V.171. P.169.