

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ.І.ФРАНКА.

Косьяненко Павло Гарійович

УДК 541.11

**ТЕРМОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АРОМАТИЧНИХ
ПОХІДНИХ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА ФУРФУРОЛУ**

Спеціальність 02.00.04 - фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

ЛЬВІВ - 1997



00751312 (J)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Державному університеті "Львівська політехніка", Міністерство освіти України.

Науковий керівник:доктор хімічних наук,
професор Ван-Чин-Сян Юрій Якович,
Державний університет "Львівська політехніка",
завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії**Науковий консультант:**кандидат хімічних наук,
доцент Дібрівний Володимир Миколайович,
Державний університет "Львівська політехніка",
доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії**Офіційні опоненти:**доктор хімічних наук,
професор Солтис Михайло Миколайович,
Львівський Державний університет ім.І.Франка
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії;кандидат хімічних наук
Коротюк Володимир Федорович
Рівненське ДП "Укрбурштин"
головний інженер хіміко-фармацевтичної дільниці**Провідна установа:**Чернівецький Державний університет,
Міністерство освіти України, м.ЧернівціЗахист відбудеться 9 грудня 1997 року о 15²⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.04.03 у Львівському державному університеті ім. І.Франка за адресою: 290605, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, Хімічний факультет, ауд. 2.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського державного університету ім. І.Франка (290602 м.Львів вул. М. Драгоманова, 5)

Автореферат розісланий 6 листопада 1997 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

Мокра І.Р.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Дослідження термодинамічних властивостей органічних сполук є традиційною складовою частиною хімічної термодинаміки і має за мету одержання фундаментальних характеристик для індивідуальних сполук, за допомогою яких реалізується можливість проведення термодинамічного аналізу хімічних реакцій. Крім того, енергетичні характеристики молекул служать основою для розв'язання однієї з основних задач хімії - встановлення зв'язку між будовою і реакційною здатністю сполук.

На теперішній час зусиллями світової спільноти термохіміків створена база надійних термодинамічних даних для декількох тисяч органічних сполук різних класів і, беручи до уваги, що ця кількість складає лише частку відсотка від відомих органічних сполук, на тій базі розроблені адитивні схеми, як правило інтерполяційні, для розрахунку термодинамічних властивостей сполук. Цілком зрозуміло, що застосування таких схем до сполук, яким притаманні внутрішньомолекулярні взаємодії, не підпорядковані принципу адитивності, пов'язане з великим ризиком одержання некоректних результатів.

Ароматичні похідні акрилової кислоти та фурфуролу, що стали об'єктами наших досліджень, без сумніву, повинні (на нашу думку) підпадати під цю категорію. Сполучення в одній молекулі ароматичних фрагментів (феніл чи нафтил, фурил), акрилової кислоти (подвійний зв'язок, карбоксильна група) чи альдегідної групи - такий складний конгломерат - без введення додаткових параметрів, не під силу подолати жодній існуючій розрахунковій схемі.

Крім суто прикладного значення, розробка адитивних схем розрахунку ентальпій утворення сполук дає можливість, по величині розбіжності між експериментальними та розрахунковими даними, кількісно визначити енергії напруження або стабілізації, що виникають в молекулах внаслідок невідповідності принципу адитивності взаємодії функціональних груп.

Ароматичні похідні акрилової кислоти та фурфуролу завдяки сполученню функціональних реакційноздатних груп, можуть бути використані в полімерній хімії та медицині. Тому визначення енергетичних характеристик (ентальпій згоряння, утворення та сублимації) таких сполук є актуальним завданням практики.

Представлена робота є складовою частиною наукового напрямку кафедри фізичної та колоїдної хімії Державного університету "Львівська політехніка" по створенню бази фундаментальних термодинамічних даних для розробки теоретичних засад процесів синтезу і очистки акрилатних номерів № проекту 5.41.03/005-92, № ДР 0193U040314.

Таким чином *метою* даної роботи є:

- експериментальне визначення ентальпій утворення та ентальпій сублімації об'єктів дослідження;
- перевірка можливості застосування адитивних схем розрахунку до досліджених сполук;
- встановлення впливу будови сполук на величину їх енергії напруження.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше :

- для тринадцяти ароматичних похідних акрилової кислоти та фурфуролу визначені ентальпії утворення в кристалічному стані методом бомбової калориметрії спалювання;
- ефузійним методом Кнудсена отримані температурні залежності тиску насиченої пари об'єктів дослідження та визначені ентальпії їх сублімації;
- обчислена енергія напруження в досліджених сполуках, пояснений вплив природи замісників на енергії напруження;
- визначені поправки до ентальпій утворення для сполук, що містять безпосередньо зв'язані з фрагментом акрилової кислоти фенільний або нафтильний фрагменти, а також замісники $-Ph-O-Alk$ та $-Ph-NO_2$ в пароположенні;
- створена можливість застосування методу замін до сполук з фурановим фрагментом та ефірним киснем завдяки визначенню відповідних ентальпій замін.

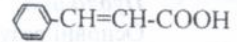
Практична цінність роботи полягає в тому, що всі термохімічні характеристики досліджених сполук можуть бути вихідними даними для термодинамічних розрахунків оптимальних хіміко-технологічних параметрів процесів одержання цих сполук, або процесів, що протікають з їхньою участю. Вони також можуть сприяти виявленню нових областей застосування ароматичних похідних акрилової кислоти та фурфуролу. Одержані величини можуть бути включені до банків даних термодинамічних властивостей органічних сполук і у відповідні довідникові видання.

Аналіз літературних джерел, експериментальні роботи по спалюванню та сублімації досліджених сполук, розрахунок ентальпій утворення та сублімації, розрахунок ентальпії утворення в газоподібному стані за результатами експериментів та адитивними методами, визначення поправок до методу замін, розрахунок енергій напруження та обговорення результатів проведене автором особисто.

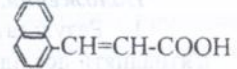
Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися на науково-технічних конференціях Державного університету "Львівська політехніка" (1993-1996 рр.), науковій конференції "Львівські хімічні читання" (1997 р.).

Для дослідження вибрані сполуки:

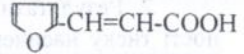
(I) 3-фенілакрилова кислота;



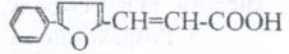
(II) 3-(1-нафтил)акрилова кислота;



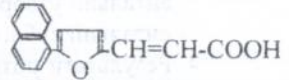
(III) 3-фурилакрилова кислота;



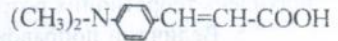
(IV) 3-[[5-феніл]-2-фурил]
акрилова кислота;



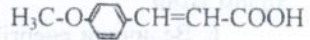
(V) 3-[5-(1-нафтил)-2-фурил]
акрилова кислота;



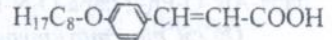
(VI) 3-[[4-диметиламіно]феніл]
акрилова кислота;



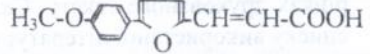
(VII) 3-[[4-метокси]феніл]
акрилова кислота;



(VIII) 3-[[4-н-октилокси]феніл]
акрилова кислота;



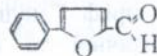
(IX) 3-[5-феніл(4-метокси)-2-фурил]
акрилова кислота;



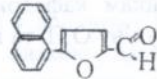
(X) 3-[5-(4-нітрофеніл)-2-фурил]
акрилова кислота;



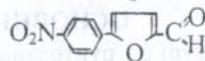
(XI) 5-фенілфурфурол;



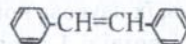
(XII) 5-нафтилфурфурол;



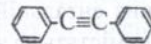
(XIII) 5-(4-нітрофеніл)фурфурол;



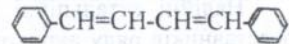
(XIV) дифенілетилен (стильбен);



(XV) дифенілацетилен (толан);



(XVI) 1,4-дифенілбутадієн.



Всі об'єкти дослідження є кристалічними сполуками, стабільними при 298 К.

Публікації.

Основні результати досліджень опубліковані в 7-ми наукових працях.

Положення, що виносяться на захист.

1. Результати експериментального визначення енергій згоряння п'ятнадцяти досліджених сполук у кристалічному стані.

2. Результати експериментального визначення температурної залежності тиску насиченої пари шістнадцяти ароматичних похідних акрилової кислоти та фурфуролу.

3. Розраховані за даними експериментів:

- ентальпії утворення в газоподібному та кристалічному стані;
- ентальпії сублімації.

4. Результати розрахунку ентальпій утворення досліджуваних сполук у газоподібному стані за методом Бенсона та методом заміन. Обґрунтування відхилень теоретичних розрахунків від даних експерименту.

5. Величини поправок в ентальпію утворення при розрахунках за методом замін.

6. Величини енергії напруження в молекулах, що містять фрагменти: пара-Alk-O-Ph-; пара-O₂N-Ph-; -Ph; -Naph.

Об'єм та структура роботи. Дисертація викладена на 138-ми сторінках друкованого тексту. Складається із вступу, 5-ти розділів, висновків, списку використаної літератури з 89-ти найменувань, містить 33 таблиці, 15 рисунків, додаток А, Б і В (14 стор.).

Автор висловлює щире подяку за допомогу при виконанні дисертаційної роботи співробітникам ЛДУ ім.І.Франка: зав. кафедрою органічної хімії д.х.н., проф. Ганущаку М.І. та ас. кафедри, к.х.н. Лесюк О.І.; зав. кафедрою фізичної та колоїдної хімії д.х.н., проф. Ковальчуку Є.П.; співробітникам кафедри фізичної хімії Білоруського Держуніверситету: к.х.н. Красуліну О.П. та к.х.н. Козиро О.О.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтована актуальність роботи, сформульована мета досліджень, їх наукова новизна та практична цінність.

У розділі 1 проведений огляд робіт, в яких представлені результати визначення ентальпійних характеристик сполук досліджуваного класу, або таких, що містять зв'язки і фрагменти характерні для них.

Надійні ентальпійні характеристики встановлені тільки для десяти представників ряду акрилових кислот. Лише в двох роботах визначені ентальпії утворення сполук, що містять арилфурільний фрагмент. Дані про

ентальпії випаровування та сублімації не зустрічаються навіть для сполук спорідненої будови (крім ряду акрилової кислоти, стильбену, толану та дифенілбутадієну).

В приведених роботах часто відсутні відомості про ідентифікацію та чистоту сполук, надійність отриманих даних та опис методики проведення досліджень. Тому можна стверджувати, що представлені величини ентальпій утворення носять розрізнений характер, не завжди є достовірними та потребують подальшого уточнення.

У розділі 2 описані методи одержання, очистки та ідентифікації, визначення ступеня чистоти досліджених сполук. Одержання, очистка та ідентифікація сполук проведена на кафедрі органічної хімії ЛДУ ім. І.Франка.

Ідентифікацію синтезованих сполук проводили за допомогою елементного аналізу, ІЧ, ЯМР спектроскопії та визначенням молекулярних мас криоскопічним методом. Експериментально визначені вміст вуглецю, водню та молекулярна маса сполук співпали з теоретичними розрахунками в межах точності вимірювань. У спектрах зразків не виявлено смуг поглинання, не властивих для досліджених сполук.

Визначення ступеня чистоти проводили на кафедрі аналітичної хімії ДУ "Львівська політехніка" на рідинному хроматографі "Миличром-1" з УФ детектором за методом ВЕРХ. Вміст основного компоненту для всіх сполук становив 99.5-99.9% мас.

Відсутність в спектрах поглинання смуг, не властивих дослідженим сполукам, свідчить, що домішки, які присутні в допустимих кількостях, мають подібну до об'єктів дослідження будову. Тому досліджені сполуки є цілком придатними для прецизійних термохімічних досліджень.

У розділі 3 наведені результати калориметричного вимірювання енергії згоряння та розрахунку ентальпії згоряння і утворення досліджених сполук у кристалічному стані.

Визначення енергії згоряння проводили у водяному калориметрі В-08-МА з термостатованою оболонкою та низкою вдосконалень для підвищення точності вимірювань, а саме: для зменшення діапазону коливання температури термостатування оболонки послідовно з нагрівачем вмикався додатковий опір - лампа розжарювання, яка дозволила, також, візуально контролювати проміжки часу між вмиканням та вимиканням нагрівачів; для зменшення теплообміну між калориметричною ємністю та оточуючим середовищем отвір для термометрів опору зменшено за допомогою пінопластових втулок; серійна система запалювання замінена конденсатором ємністю 2000 мкФ, що дозволило зменшити похибку тепловиділення в серії дослідів при розжарюванні ніхромової дротини.

Перевірку надійності роботи калориметричної системи проводили в серії дослідів з визначення константи швидкості охолодження калориметра К, ступінь незмінності якої дозволяє оцінити, наскільки теплообмін у калориметрі відповідає теоретичному закону.

Енергетичний еквівалент калориметра W визначений спалюванням стандартного зразка бензойної кислоти марки К-1 в серії з 9-ти дослідів на протязі 1.5 року. Величина енергетичного еквіваленту рівна 14961 Дж·К⁻¹. Стандартне відхилення середнього значення W, знайдене при використанні розподілу Стюдента для рівня значущості 0.05, дорівнює ±16 Дж·К⁻¹. Похибка вимірювань склала 0.1%, що відповідає точності застосованого приладу.

Оскільки, досліджені сполуки є кристалічними, з низьким тиском насиченої пари, їх таблетували та спалювали у відкритій кварцовій чашці.

Масу сполуки, що згоріла в досліді, визначали за масою діоксиду вуглецю в газоподібних продуктах згоряння.

Надійність методу аналізу газоподібних продуктів згоряння сполук на вміст CO₂ підтверджена в дослідях по спалюванню еталонної бензойної кислоти. Маса CO₂, визначена з точністю ±0.02%, співпала з величиною, розрахованою за стехіометричним рівнянням згоряння бензойної кислоти.

Розрахунок енергії згоряння досліджених сполук проводили за формулою:

$$\Delta U_B = (W\Delta T - Q_n - Q_{HNO_3} + Q_c)/m, \quad (1)$$

де

W - енергетичний еквівалент калориметра;

ΔT - підйом температури в досліді;

Q_n, Q_{HNO₃}, Q_c - кількість енергії, що виділилася при згорянні нитки, утворенні розчину азотної кислоти та саджі, відповідно.

Визначені енергії згоряння сполук ΔU_B відносять до їх згоряння в атмосфері кисню до CO₂ (г), H₂O (рід.) та N₂ (г) при умовах, відмінних від стандартних (304 кПа). Для приведення ΔU_B до стандартних умов використовували поправку Уошберна.

Стандартну ентальпію згоряння досліджених сполук розраховували шляхом введення в знайдене значення ΔU⁰ поправки на роботу розширення:

$$\Delta_c H^0 = \Delta U^0 + \Delta nRT \quad (2)$$

Стандартні ентальпії утворення досліджених сполук в конденсованому стані розраховували за рівнянням:

$$\Delta_f H^0 = a\Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{г}) + b/2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{рід.}) - \Delta_c H^0(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d, \text{тв.}), \quad (3)$$

з використанням величин: Δ_fH⁰(CO₂, 298.15, г) = -393.512 ± 0.45 кДж·моль⁻¹;
Δ_fH⁰(H₂O, 298.15, рід.) = -285.830 ± 0.40 кДж·моль⁻¹.

Величини енергій згорання, стандартних ентальпій згорання і утворення досліджених сполук у кристалічному стані та відповідні поправки наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Енергії згорання, ентальпії згорання та ентальпії утворення досліджених сполук.

| № сполуки | $-\Delta U_{\text{в}},$ $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ | $-\Delta nRT$ | ΔU_{w} | $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ | |
|-----------|--|---------------|-----------------------|---|---|
| | | | | $-\Delta_{\text{с}}\text{H}^0_{298.15}$ | $-\Delta_{\text{н}}\text{H}^0_{298.15}$ |
| I | 29587±40 | 0.9 | 2.3 | 4381.1±5.9 | 303.8±6.0 |
| II | 31697±29 | 3.7 | 4.6 | 6279.3±5.8 | 265.5±5.9 |
| IV | 28803±45 | 2.4 | 4.8 | 6130.8±9.7 | 413.9±9.7 |
| V | 30608±18 | 3.7 | 6.2 | 8085.4±4.9 | 319.3±5.0 |
| VI | 30579±41 | 4.3 | 3.4 | 5846.0±5.9 | 340.5±5.9 |
| VII | 27654±49 | 2.4 | 3.6 | 4927.6±8.9 | 436.6±8.9 |
| VIII | 34084±21 | 11.1 | 5.0 | 9542.0±5.9 | 577.7±6.0 |
| IX | 27668±26 | 2.4 | 5.2 | 6761.4±6.4 | 462.7±6.4 |
| X | 23450±28 | 1.7 | 5.3 | 6068.6±7.4 | 333.3±7.4 |
| XI | 31232±15 | 2.3 | 4.0 | 5282.9±2.6 | 189.0±2.7 |
| XII | 32468±42 | 3.4 | 5.4 | 7212.1±9.3 | 119.7±9.3 |
| XIII | 24071±36 | 1.7 | 4.5 | 5221.5±7.5 | 107.5±7.5 |
| XIV | 40846±29 | 6.8 | 4.4 | 7355.0±5.2 | -130.9±5.2 |
| XV | 40747±44 | 5.7 | 4.6 | 7256.4±7.8 | -318.1±7.9 |
| XVI | 41106±12 | 7.9 | 5.0 | 8470.9±2.5 | -173.9±2.6 |

Розділ 4 присвячений визначенню тиску насиченої пари та розрахунку ентальпій сублимації досліджених сполук ефузійним інтегральним методом Кнудсена. Для цього була сконструйована експериментальна установка, яка передбачає визначення маси сполуки, що ефундувала через калібрований отвір, за різницею маси ефузійної камери до та після досліду.

Надійність роботи експериментальної установки підтверджена дослідженням тиску насиченої пари еталонної бензойної кислоти в інтервалі температур 312.0-342.2 К. Для вимірювань використовували бензойну кислоту чистотою 99.995% марки К-1.

Результати експериментальних вимірювань тиску насиченої пари бензойної кислоти, отримані у 10-ти дослідах, опрацьовані за методом найменших квадратів та апроксимовані рівнянням:

$$\ln P = (37.1 \pm 0.2) - (107.0 \pm 0.7)10^2 T^{-1}, \quad (4)$$

Розрахована з рівняння (4) ентальпія сублімації бензойної кислоти в температурному інтервалі досліджень дорівнює:

$$\Delta_s H = (89.2 \pm 0.6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ця величина, в межах похибок вимірювань, узгоджується з найбільш вірогідним значенням $(90.1 \pm 0.6) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, що рекомендоване Круїфом, та величиною $(91.3 \pm 0.8) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, одержаною Кабо Г.Я. Наші величини для тиску насиченої пари в межах загальної похибки вимірювань методом Кнудсена - 5-6% також узгоджуються з надійними літературними даними. Таким чином, сконструйована нами установка, придатна для визначення тиску насиченої пари інтегральним ефузійним методом Кнудсена.

Вакуумна система установки забезпечувала досягнення розрідження 0.1 Па за 62 ± 10 сек. Однак, випаровування зразка у системі починалося з моменту занурення ефузійної камери в термостат. У зв'язку з цим виникла необхідність введення поправки на зменшення маси Δm у нестационарному режимі випаровування.

Тривалість нестационарного періоду, за який відбувалося зменшення маси Δm , "замінили" деяким ефективним часом t_x , на протязі якого, при стаціонарному режимі, зменшення маси було б аналогічним. Визначення часу t_x проводили в серії з десяти спеціальних дослідів з бензойною кислотою при певній температурі. Встановлено, що величина t_x практично не залежить від температури і для нашої установки складає 41 сек, тому, надалі, до основного часу досліді додавався ефективний час t_x рівний 41 сек.

Методика проведення експериментів з дослідженими сполуками аналогічна до методики визначення тиску насиченої пари бензойної кислоти. Для кожної з досліджених сполук проводилася серія з чотирьох та більше дослідів. Експериментальні дані температурної залежності тиску насиченої пари досліджених сполук опрацьовані за методом найменших квадратів та апроксимовані в координатах рівняння Клапейрона-Клаузіуса. Із рівняння розраховані ентальпії сублімації для всіх об'єктів дослідження, які наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Температурна залежність тиску насиченої пари та ентальпії сублімації досліджених сполук.

| № сп. | Рівняння залежності $\ln P = f(T)$ | Температ. інтервал, К | $\Delta_s H$, кДж·моль ⁻¹ |
|-------|---|-----------------------|---------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| I | $\ln P(\text{Па}) = (45.91 \pm 0.14) - (150.64 \pm 0.51) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$ | 379.6-390.4 | 130.0 ± 0.4 |
| II | $\ln P(\text{Па}) = (50.61 \pm 0.21) - (191.98 \pm 0.84) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$ | 389.1-405.3 | 159.7 ± 0.7 |
| III | $\ln P(\text{Па}) = (40.50 \pm 0.03) - (125.72 \pm 0.90) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$ | 358.7-372.4 | 104.8 ± 0.9 |
| IV | $\ln P(\text{Па}) = (46.69 \pm 0.27) - (175.68 \pm 1.07) \cdot 10^2 \cdot T^{-1}$ | 389.3-407.1 | 146.1 ± 0.9 |

Продовження таблиці 2

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|------|---|-------------|-----------------|
| V | $\ln P(\text{Па})=(38.24\pm 0.51)-(151.51\pm 1.27)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 401.6-410.2 | 121.1 \pm 1.2 |
| VI | $\ln P(\text{Па})=(43.98\pm 0.09)-(170.87\pm 0.38)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 396.7-408.3 | 142.2 \pm 0.3 |
| VII | $\ln P(\text{Па})=(48.66\pm 0.12)-(175.49\pm 0.49)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 394.3-407.4 | 145.9 \pm 0.4 |
| VIII | $\ln P(\text{Па})=(45.02\pm 0.31)-(174.61\pm 1.26)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 398.2-407.3 | 145.2 \pm 1.1 |
| IX | $\ln P(\text{Па})=(49.10\pm 0.26)-(186.65\pm 1.03)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 395.3-407.3 | 155.3 \pm 0.8 |
| X | $\ln P(\text{Па})=(50.27\pm 0.05)-(188.20\pm 0.20)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 383.5-404.7 | 156.3 \pm 0.2 |
| XI | $\ln P(\text{Па})=(23.47\pm 0.38)-(61.58\pm 1.00)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 273.6-285.6 | 115.0 \pm 0.9 |
| XII | $\ln P(\text{Па})=(34.59\pm 0.09)-(116.00\pm 0.32)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 356.2-403.8 | 120.5 \pm 0.3 |
| XIII | $\ln P(\text{Па})=(35.51\pm 0.21)-(133.59\pm 0.69)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 387.3-405.6 | 111.2 \pm 0.6 |
| XIV | $\ln P(\text{Па})=(42.23\pm 0.01)-(131.91\pm 0.01)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 356.9-367.4 | 109.6 \pm 0.1 |
| XV | $\ln P(\text{Па})=(44.82\pm 0.04)-(131.97\pm 0.14)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 319.0-329.2 | 109.8 \pm 0.1 |
| XVI | $\ln P(\text{Па})=(43.03\pm 0.12)-(146.36\pm 0.43)\cdot 10^2\cdot T^{-1}$ | 379.3-387.8 | 121.6 \pm 0.4 |

У розділі 5 проведено огляд та обґрунтовано вибір теоретичних методів розрахунку термохімічних функцій. Проведений порівняльний аналіз величин ентальпій утворення досліджених сполук в газоподібному стані між собою і з розрахованими теоретично. Визначені ентальпії напруження сполук. Проаналізований вплив природи замісників на величину ентальпій напруження.

В першу чергу ми прагнули підтвердити надійність та достовірність отриманих результатів. Для цього встановлена залежність між ентальпіями утворення сполук, що відрізняються між собою фенільним та нафтильним фрагментами (сполуки I-II, IV-V, XI-XII) та відомих ентальпій утворення бензолу і нафталіну в газовій фазі. Ця залежність добре описується рівнянням:

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{газ})}(\text{R}) = (1.00 \pm 0.02) \Delta_f H^\circ_{(\text{газ})}(\text{R}) + (70.81 \pm 2.32), \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \quad (5)$$

Величина ентальпії переходу при заміні фенільного фрагменту на нафтильний дорівнює 70.8 ± 2.3 , кДж·моль⁻¹. Одержана пряма свідчить про хороше взаємне узгодження ентальпій утворення досліджуваних сполук між собою, а також з літературними даними і, відповідно, про відсутність суттєвих випадкових і систематичних похибок вимірювань.

Розрахунок ентальпій утворення досліджуваних сполук в газовій фазі проводили за найбільш універсальними методами - Бенсона та замін.

Безпосередній розрахунок ентальпій утворення всіх досліджених сполук не можливий за жодним із методів через відсутність відповідних поправок та інкрементів. Для розрахунків за методом Бенсона із ентальпії утворення нітробензолу в газоподібному стані додатково визначений інкремент NO₂-(C₆) рівний 2.1 кДж·моль⁻¹. Для методу замін розраховані поправки ентальпії заміни атома водню у фурані на CH₃-групу 37.6 ± 3.3 кДж·моль⁻¹ та заміни -CH₂- групи на -O- -112.9 ± 4.4 кДж·моль⁻¹, які визна-

чалися із експериментальних величин ентальпій утворення сполук, що містять відповідні фрагменти, розв'язуванням перевизначеної системи з 10-ти рівнянь. Після встановлення величин поправок та інкременту, став можливим розрахунок ентальпій утворення досліджених сполук в газоподібному стані.

Визначені поправки створили можливість застосування обидвох методів до досліджених сполук.

Результати експериментального та розрахункового визначення ентальпій утворення та різниці між ними $\Delta(\Delta_f H^0_{(газ)})$, для досліджених сполук в газоподібному стані представлені в табл. 3.

Співпадіння, в межах похибки експериментів, розрахованих за обома методами ентальпій утворення сполук, говорить про їхню рівноцінність.

Таблиця 3

Порівняння експериментальних та розрахункових величин ентальпій утворення досліджених сполук

| № сполуки | $\Delta_f H^0_{(газ)}$, кДж·моль ⁻¹ | | | $\Delta(\Delta_f H^0_{(газ)})$, кДж·моль ⁻¹ | |
|-----------|---|---------------|--------------|---|--------------|
| | експеримент | метод Бенсона | метод заміни | метод Бенсона | метод заміни |
| I | -173.8±6.0 | -235.3 | -230.1 | 61.5 | 56.3 |
| II | -105.8±5.9 | -167.4 | -162.1 | 61.6 | 56.9 |
| III | -354.3±2.1 | -361.6 | -361.8 | 7.3 | 7.5 |
| IV | -267.8±9.7 | -269.7 | -262.6 | 1.9 | -5.2 |
| V | -198.2±5.0 | -201.8 | -196.7 | 3.6 | -1.5 |
| VI | -198.3±5.9 | -225.9 | -229.7 | 27.6 | 31.4 |
| VII | -290.7±8.9 | -393.4 | -393.4 | 102.7 | 102.7 |
| VIII | -432.5±6.0 | -553.2 | -546.0 | 120.7 | 113.5 |
| IX | -307.3±6.4 | -427.8 | -426.3 | 120.5 | 119.0 |
| X | -177.0±7.4 | -295.2 | -290.7 | 118.2 | 113.7 |
| XI | 74.0±2.7 | -73.8 | -72.5 | -0.2 | -1.5 |
| XII | 0.8±9.3 | -5.8 | -4.5 | 6.6 | 5.3 |
| XIII | 3.7±7.5 | -99.1 | -101.0 | 102.8 | 102.5 |
| XIV | 240.5±5.2 | 245.2 | 245.2 | -4.7 | -4.7 |
| XV | 427.9±7.9 | 423.9 | 422.6 | 4.0 | 5.3 |
| XVI | 295.5±2.6 | 295.0 | 292.5 | 0.5 | 3.0 |

Проведено порівняльний аналіз експериментальних та розрахованих величин ентальпій утворення досліджених сполук у газоподібному стані. Встановлено, що розрахунок ентальпії утворення сполук з фурильним або

арилфурильним фрагментом (сполуки III, IV, V, XI, XII) та сполук з симетричними молекулами (XIV, XV, XVI) підпорядковується правилу адитивності.

У сполук, що містять лише феніл чи нафтил (I, II) та сполук із замісниками в пара-положенні бензольного ядра (VI, VII, VIII, IX, X, XIII) спостерігається відмінність експериментально отриманих та розрахованих теоретично ентальпій утворення від 30 до 120 кДж·моль⁻¹. Відхилення експериментальних значень величини ентальпії утворення сполук в газоподібному стані від розрахованих є енергією напруження молекул.

З метою встановлення можливості застосування величин енергій напруження в адитивних схемах, проведено попарне порівняння ентальпій утворення сполук, будова яких відрізняється між собою лише одним фрагментом. При цьому, різниця ентальпій утворення сполук, які порівнюються, буде являти собою ентальпію їх взаємного переходу, або ентальпію заміни фрагментів, при умові, що розрахунок ентальпій напруження підпорядковується правилам адитивності.

Встановлено, що величини ентальпій замін подібних фрагментів співпадають для всіх досліджених сполук і величини їх ентальпій напруження можна використовувати в адитивних схемах, за винятком тих, що містять фрагмент -O-CH₃ в пара-положенні бензольного ядра. Для останніх різниця ентальпій переходу для сполук I→VII дорівнює -116.9 кДж·моль⁻¹, а для сполук IV→IX -39.5 кДж·моль⁻¹. Різниця між цими величинами складає 77.4 кДж·моль⁻¹.

Проведений аналіз причин виникнення напруження в молекулах досліджених сполук. Величина енергії напруження має додатне значення та знаходиться в залежності від сили спряження в молекулі, а також від наявності та природи замісників бензольного ядра. Прослідковується тенденція до збільшення енергії напруження при зменшенні сили спряження та досягнення максимального значення при повному руйнуванні спряження і утворенні локальних центрів електронної густини. Діаграми рис.1.а та рис.1.б ілюструють залежність енергії напруження від будови для похідних акрилової кислоти та похідних фурфуролу, відповідно.

Для встановлення факту підпорядкування величин ентальпій напруження правилу адитивності, розглядали різниці ентальпій напруження сполук, будова яких відрізняється лише одним фрагментом.

Як і у випадку порівняння ентальпій утворення сполук, виявлена різниця ентальпій напруження сполук, що містять фрагмент -O-CH₃ в пара-положенні бензольного ядра. Для сполук I→VII різниця ентальпій напруження складає 41.8 кДж·моль⁻¹, а для IV→IX - 118.6 кДж·моль⁻¹. Відмінність в різницях ентальпій утворення становить 76.8 кДж·моль⁻¹, що співпадає з відмінністю в ентальпіях утворення тих же сполук (77.4

кДж·моль⁻¹). Отже, самі величини ентальпій напружень не є величинами адитивними. Тому коректно вважати, що ентальпія напруження викликана дією радикалу, який являє собою сукупність фенолу та, відповідно, груп -O-CH₃, -NO₂ та -O-C₈H₁₇ в пара-положенні бензольного ядра.

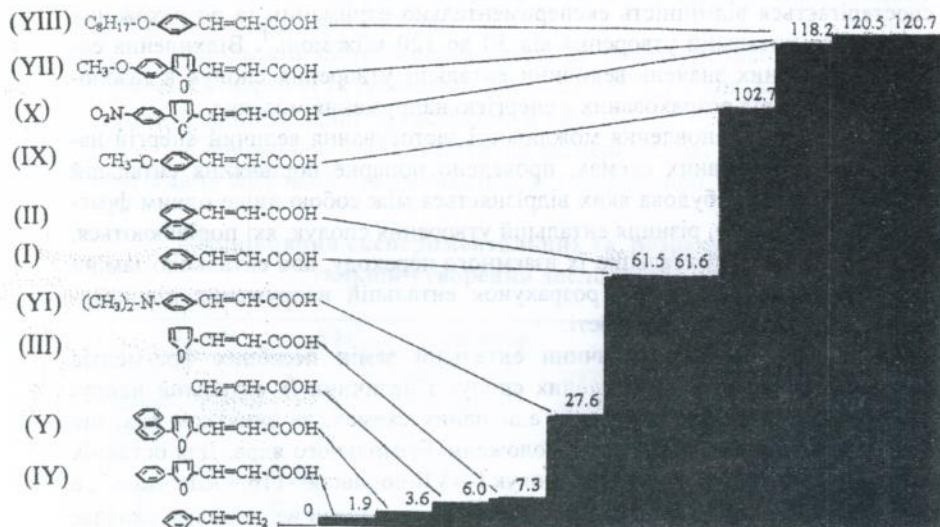


Рис. 1.а

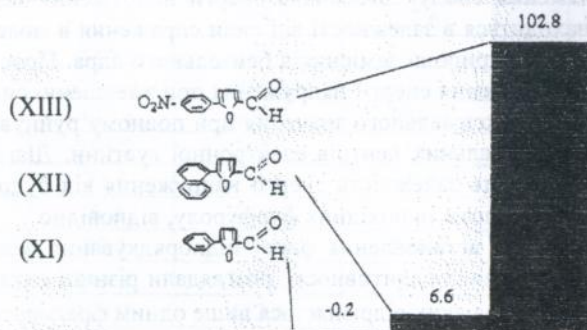


Рис.1.б

Визначені величини енергій напруження в досліджених сполуках викають за рахунок впливу наступних фрагментів:

- 1) $\text{NO}_2\text{-Ph-}$ $110.6 \pm 7.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 2) $\text{CH}_3\text{-O-Ph-}$ $111.6 \pm 8.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 3) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-Ph-}$ $117.1 \pm 3.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 4) $(\text{CH}_3)_2\text{-Ph-}$ $29.5 \pm 1.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 5) Ph- $59.0 \pm 2.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 6) Naph- $58.9 \pm 2.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Величини енергій напруження, що їх вносять фрагменти 1-3 статистично не розрізніми між собою. Виходячи з цього в розрахунках за адитивними схемами, при наявності вищевказаних фрагментів, пропонуємо користуватися середньою поправкою на енергію напруження, що дорівнює $113.1 \pm 8.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Аналогічно, для фрагментів 5 та 6, поправка, яка вноситься на енергію напруження, є рівною $58.9 \pm 2.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Величину поправки в ентальпію утворення, яку вносить фрагмент 4, пропонуємо використовувати, як оціночну, в зв'язку з тим, що вона знайдена з даних по одній сполуці.

Ентальпії утворення досліджених сполук в газоподібному стані, розраховані за методом Бенсона та за методом замін з врахуванням поправок (табл. 4), співпадають з експериментальними даними, в межах точності визначення.

Таблиця 4

Порівняння ентальпій утворення досліджених сполук в газовій фазі, одержаних експериментально та розрахованих за адитивними методами з врахуванням відповідних поправок

| № сполуки | $\Delta_f H^0_{(\text{газ})}$, кДж·моль ⁻¹ | | | $\Delta(\Delta_f H^0_{(\text{газ})})$, кДж·моль ⁻¹ | |
|-----------|--|---------------|--------------|--|--------------|
| | експеримент | метод Бенсона | метод заміни | метод Бенсона | метод заміни |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| I | -173.8±6.0 | -174.4 | -171.2 | 2.6 | -2.6 |
| II | -105.8±5.9 | -108.5 | -103.2 | 2.7 | -2.0 |
| III | -354.3±2.1 | -361.6 | -361.8 | 7.3 | 7.5 |
| IV | -267.8±9.7 | -269.7 | -262.6 | 1.9 | -5.2 |
| V | -198.2±5.0 | -201.8 | -196.7 | 3.6 | -1.5 |
| VI | -198.3±5.9 | -196.4 | -200.2 | -1.9 | 1.9 |
| VII | -290.7±8.9 | -280.3 | -280.3 | -10.4 | -10.4 |
| VIII | -432.5±6.0 | -440.1 | -432.9 | 7.6 | 0.4 |
| IX | -307.3±6.4 | -314.7 | -313.2 | 7.4 | 5.9 |
| X | -177.0±7.4 | -182.1 | -177.6 | 5.1 | 0.6 |

Продовження таблиці 4

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------|-----------|-------|-------|-------|------|
| XI | 74.0±2.7 | -73.8 | -72.5 | -0.2 | -1.5 |
| XII | 0.8±9.3 | -5.8 | -4.5 | 6.6 | 5.3 |
| XIII | 3.7±7.5 | 14.0 | 12.1 | -10.3 | -8.4 |
| XIV | 240.5±5.2 | 245.2 | 245.2 | -4.7 | -4.7 |
| XV | 427.9±7.9 | 423.9 | 422.6 | 4.0 | 5.3 |
| XVI | 295.5±2.6 | 295.0 | 292.5 | 0.5 | 3.0 |

ВИСНОВКИ

1. Експериментальними та розрахунковими методами одержані фундаментальні термохімічні дані для 13-ти ароматичних похідних акрилової кислоти та фурфуролу. Встановлено, що для сполук, які містять одночасно спряжені подвійні зв'язки, ароматичні фрагменти, карбоксильну чи альдегідну групи та замісники в пара-положенні бензольного ядра, існуючі розрахункові схеми, як правило, непридатні.

2. Ступінь індивідуальності досліджених сполук та результати метрологічних вимірювань, проведених щодо вдосконаленого нами калориметра спалювання В-08 МА та ефузійної установки Кнудсена, свідчать про придатність об'єктів дослідження і приладів для проведення прецизійних термодинамічних вимірювань.

3. Вперше досліджена температурна залежність тиску насиченої пари, розраховані ентальпії сублімації, а також визначені ентальпії згоряння та утворення 13-ти ароматичних похідних акрилової кислоти і фурфуролу. Встановлено, що одержані величини ентальпій утворення сполук, як правило, взаємно узгоджуються не лише між собою, але й з надійними літературними даними.

4. Проаналізована можливість застосування адитивних схем (метод групових внесків Бенсона, метод замін) для розрахунку ентальпій утворення ароматичних похідних акрилової кислоти і фурфуролу в газоподібному стані. Встановлено, що в первинному вигляді застосовані адитивні методи непридатні для розрахунку ентальпій утворення сполук, які містять, зв'язані безпосередньо, фрагмент акрилової кислоти та фенільний чи нафтильний замісники, а також для сполук, що містять замісники типу -Ph-O-Alk та -Ph-NO₂ в пара-положенні.

5. Для методу Бенсона та методу замін визначені поправки в ентальпії утворення для сполук що містять:

- фенільний чи нафтильний радикали, зв'язані безпосередньо з фрагментом акрилової кислоти (58.9 ± 2.7 кДж·моль⁻¹);

- замісники $-Ph-O-Alk$ та $-Ph-NO_2$ в пара-положенні (113.1 ± 8.9 кДж·моль⁻¹), мають додатний знак, що свідчить про послаблення зв'язків у наведених сполуках за рахунок збільшення ступеня локалізації електронної густини на окремих атомах в молекулі.

6. Розраховані величини поправок дали можливість обчислення ентальпій утворення дослідженого класу сполук і, разом із експериментальними термодинамічними характеристиками сполук, можуть бути рекомендовані для практичного використання.

Основний зміст роботи викладено в наступних публікаціях:

1. Дибрівний В.Н., Косьяненко П.Г., Лесюк А.И., Ганущак Н.И. Ентальпии образования фурил-, арил- и нафтилпроизводных соединений акриловой кислоты. // Жур. физ. химии. -1997. -т.71. -N 8. -С.1506-1507.

2. Дібрівний В.М., Косьяненко П.Г., Поліщук О.П. Стандартні ентальпії згоряння та утворення стильбену та деяких його похідних. // Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хімія, техн. речов. та їх застосув. -1996. -№ 298. -С.29.

3. Косьяненко П.Г., Лесюк О. І., Ганущак М. І. Визначення ентальпій згоряння та утворення похідних арилфуфурулу. // Вісник Держ. ун-ту "Львівська політехніка". Сер. Хімія, техн. речов. та їх застосув. -1997. -№ 316. -С.14.

4. Дібрівний В.М., Косьяненко П.Г., Лесюк О.І., Ганущак М. І., Ван-Чин-Сян Ю.Я.; Стандартні ентальпії згоряння та утворення деяких похідних фуранового ряду. Держ. ун-т "Львівська політехніка", Львів, -Деп. в ДНТБ України 13.04.95 № 835-Ук 95.

5. Дібрівний В.М., Косьяненко П.Г., Лесюк О. І., Ганущак М. І., Ван-Чин-Сян Ю.Я.; Визначення стандартних ентальпій згоряння та утворення похідних арилфурилових кислот. Держ. ун-т "Львівська політехніка", Львів, -Деп. в ДНТБ України 20.06.95 № 1575-Ук 95.

6. Дібрівний В.М., Косьяненко П.Г., Лесюк О. І., Ганущак М. І., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Визначення стандартних ентальпій утворення деяких похідних акрилової кислоти. Держ. ун-т "Львівська політехніка", Львів, -Деп. в ДНТБ України 24.10.96 № 2128-Ук 96.

7. Косьяненко П.Г., Дібрівний В.М., Герасимчук С. І., Лесюк О. І., Ганущак М. І., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Визначення ентальпій сублімації за температурною залежністю тиску пари похідних акрилової кислоти ефузійним методом Кнудсена. // Тези доповіді УІ наук. конфер. "Львівські хімічні читання-97". -Львів, 1997. -с.103.

АНОТАЦІЯ

Косьяненко П.Г. Термохімічні властивості ароматичних похідних акрилової кислоти та фурфуролу.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - Фізична хімія, Львівський державний університет ім. І.Франка, м.Львів, 1997.

В роботі представлені результати експериментальних досліджень термодинамічних властивостей 13-ти ароматичних похідних акрилової кислоти та фурфуролу, стильбену, толану та дифенілбутадієну: стандартної ентальпії згоряння та стандартної ентальпії утворення в кристалічному стані, температурної залежності тиску насиченої пари та, розрахованої на її основі, ентальпії сублимації, ентальпії утворення в газовій фазі.

Розраховані ентальпії утворення досліджених сполук за методом Бенсона та за методом замін. Визначені енергетичні поправки для сполук, які містять фрагменти: -Ph, -Naph, -Ph-O-Alk, -Ph-NO₂.

Основні результати роботи викладені в 7-ми публікаціях.

АННОТАЦИЯ

Косьяненко П.Г. Термохимические свойства ароматических производных акриловой кислоты и фурфурола.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия, Львовский государственный университет им. И.Франко, г.Львов, 1997.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований термодинамических свойств 13-ти ароматических производных акриловой кислоты и фурфурола, стильбена, толана и дифенилбутадиена: стандартной энтальпии сгорания и стандартной энтальпии образования в кристаллическом состоянии, температурной зависимости давления насыщенного пара и, рассчитанной отсюда энтальпии сублимации, энтальпии образования в газовой фазе.

Расчитаны энтальпии образования исследуемых соединений по методу Бенсона и по методу замен. Определены энергетические поправки для соединений, которые содержат фрагменты: -Ph, -Naph, -Ph-O-Alk, -Ph-NO₂.

Основные результаты работы изложены в 7-ми публикациях.

ABSTRACT

Kosjanenko P.G. Thermochemical Properties of Acrylic Acid and Furfural Aromatic Derivatives.

A dissertation for presents the results of experimental studies on the thermodynamic properties of 13 acrylic acid and furfural aromatic derivatives, stilbene, tolane and dyfenilbutadiene: standard enthalpy of combustion and stan-

standard enthalpy of formation at the crystalline state, vapour pressure-temperature relation and determination of enthalpy of sublimation, enthalpy of formation at the gas phase based on these relations.

Enthalpy of formation of investigated compounds have been evaluated by means of Benson's method and method of substitutions. Energy corrections have been determined for compounds with next fragments: -Ph, -Naph, -Ph-O-Alk, -Ph-NO₂.

The main results of the work have been published in 7 papers.

Ключові слова: ароматичні похідні акрилової кислоти, ароматичні похідні фурфуролу, ентальпія, тиск насиченої пари, енергія напруження.



434121

Ав 38.754

Підписано до друку 04.11.97 р. Формат 60 x 84 1/16 Об'єм 1 ум. друк. арк.
Папір офсетний. Тираж 100 прим. Замовлення № 0123
Друк **ТзОВ Видавничий дім «СОБА»**, м. Львів, вул. Дорошенка 32/2
☎ (0322) 74 06 77