

УДК 544.33

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОЗЧИНЕННЯ ПОХІДНИХ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ 3-(5-АРИЛ-2-ФУРИЛ)-2-ЦІАНОПРОПЕНОВИХ КИСЛОТ В АЦЕТОНІТРИЛІ

Р. Кос<sup>1</sup>, І. Собечко<sup>1</sup>, Ю. Горак<sup>2</sup>, В. Кочубей<sup>1</sup>, В. Сергєєв<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна  
e-mail: romankos.ua@gmail.com;

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

За температурною залежністю розчинності етилових естерів 3-(5-феніл-2-фурил)-2-ціанопропенової кислоти (I), 3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (II), 3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (III), 3-[5-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (IV) в ацетонітрилі розраховано парціальні ентальпії та ентропія розчинення, що становлять:  $\Delta_{sol}H^0$  – 16,74±0,58 кДж/моль, 35,1±1,4 кДж/моль, 46,76±1,89 кДж/моль, 39,86±0,60 кДж/моль;  $\Delta_{sol}S^0$  – 14,8±2,1 Дж/моль·К, 76,0±4,6 Дж/моль·К, 79,9±5,7 Дж/моль·К, 90,7±2,0 Дж/моль·К, відповідно. З урахуванням ентальпії плавлення, визначених за даними диференційно-термічного аналізу та перерахунаних на 298 К, розраховано ентальпії та ентропії змішування за 298 К, що становлять:  $\Delta_{mix}H^{298}$ : –11,73±1,99 кДж/моль (I), 12,8±3,1 кДж/моль (II), 4,95±1,37 кДж/моль (III), 8,14±1,02 кДж/моль (IV);  $\Delta_{mix}S^0$ : –55,71±3,00 Дж/моль·К (I), 20,2±5,4 Дж/моль·К (II), 3,40±9,78 Дж/моль·К (III), 20,54±2,33 Дж/моль·К (IV), відповідно. Встановлено характер взаємодії досліджуваних речовин з ацетонітрилом, які можуть бути використані для прогнозування реакційної поведінки речовин у розчині, а також для оптимізації процесів очищення та розділення цих речовин.

*Ключові слова:* ентальпія розчинення, ентальпія змішування, ентальпія плавлення, ентропія розчинення, ентропія змішування, ентропія плавлення, етилові естери 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенові кислоти.

З кожним роком вимоги до чистоти хімічних речовин зростають. Тому при синтезі будь-якої хімічної речовини постає питання її очистки. Головне завдання очищення – підвищення однорідності синтезованої сполуки, що забезпечить правильне визначення її фізико-хімічних, термодинамічних параметрів та розчинності. Найефективнішим методом очищення досліджуваних речовин є перекристалізація з розчинників.

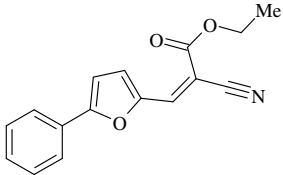
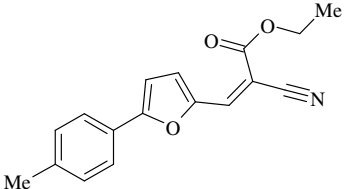
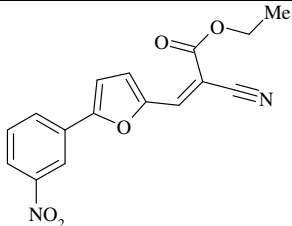
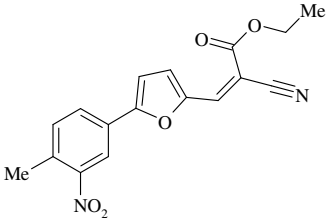
Етилові естери 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенових кислот, які є об'єктами дослідження у цій роботі, містять два ароматичні цикли та ціанакрилатний фрагмент. Похідні фурану поширені у природі, багато з них виявляють біологічну активність, зокрема цитотоксичну, протипухлинну, спазмолітичну та протиракову [1, 2]. Ціанакрилати можна застосовувати як адгезиви, що забезпечують високу міцність склеювання, використовувати як внутрішній суперклей, що придатний для хірургічного використання [3–5].

Для синтезу досліджуваних сполук з високим ступенем чистоти, а також з урахуванням того, що більшість хімічних процесів відбуваються у середовищі розчинника, важливо знати розчинності цих сполук у різних органічних розчинниках за різних температур. Крім того, визначення теплот розчинення, а також термодинамічних параметрів, що супроводжують взаємодію розчинника з розчиненою речовиною, є важливим для оптимізації процесів екстракції й очистки органічних сполук.

Для досліджень розчинності у різних розчинниках обрано речовини **I–IV** (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика об'єктів дослідження

Структурна формула	$T_{fus}^*$ , К	Молекулярна формула	Молекулярна маса, г/моль
Етиловий естер 3-(5-феніл-2-фурил)-2-ціанопропенової кислоти (I)			
	391,5	$C_{16}H_{13}NO_3$	267,284
Етиловий естер 3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (II)			
	387,7	$C_{17}H_{15}NO_3$	281,311
Етиловий естер 3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (III)			
	487,3	$C_{16}H_{12}N_2O_5$	312,277
Етиловий естер 3-[5-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (IV)			
	427,2	$C_{17}H_{14}N_2O_5$	326,303

Синтез досліджуваних речовин проводили за методикою, наведеною в [6]. У дослідженнях використовували взірці речовини, отримані після 4- та 5-кратної перекристалізації з диметилформаміду. Будову речовин підтверджували даними ІЧ та ЯМР-спектроскопії.

**Етиловий естер 3-(5-феніл-2-фуран)-2-ціанопропенової кислоти (I).** Вихід 89 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , (600 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ , м.ч.: 8,13 (с, 1H, CH), 7,93 (д,  $J$  7,6 Гц, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,60 (д,  $J$  3,7 Гц, 1H, фуран), 7,53 (т,  $J$  7,7 Гц, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,46 (т,  $J$  7,4 Гц, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,41 (д,  $J$  3,7 Гц, 1H, фуран), 4,29 (к,  $J$  7,1 Гц, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,30 (т,  $J$  7,1 Гц, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**Етиловий естер 3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (II).** Вихід 92 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , (600 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ , м.ч.: 8,10 (с, 1H, CH), 7,82 (д,  $J$  8,0 Гц, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,59 (д,  $J$  3,7 Гц, 1H, фуран), 7,30–7,35 (м, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4$  + фуран), 4,29 (кв,  $J$  7,1 Гц, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,35 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,30 (т,  $J$  7,1 Гц, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

**Етиловий естер 3-[5-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (IV).** Вихід 86 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , (600 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ , м.ч.: 8,12 (с, 1H, CH), 7,87 (с, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,85 (д,  $J$  8,0 Гц, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,66 (д,  $J$  8,0 Гц, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7,60 (д,  $J$  3,7 Гц, 1H, фуран), 7,07 (д,  $J$  3,7 Гц, 1H, фуран), 4,29 (к,  $J$  7,1 Гц, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2,45 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,29 (т,  $J$  7,1 Гц, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

Варто зазначити, що сполуки **I–IV** можуть утворюватись у вигляді *Z*-*E*-ізомерів. Керуючись спектрами  $^1\text{H}$  ЯМР, ми використовували у цій праці один з ізомерів. Беручи до уваги дані, наведені в [7], сполуки **I–IV** перебувають у *Z*-конфігурації.

Чистоту речовин опосередковано підтверджено постійними значеннями температури початку плавлення та величинами ентальпій плавлення зразків речовин, узятих після різного ступеня перекристалізації.

Розчинником для досліджень обрали ацетонітрил, який часто застосовують у хімічних процесах. Розчинник перед використанням очищали фракційною перегонкою; методом газорідної хроматографії визначено, що вміст основного компонента становить близько 99,8 %.

Ентальпію та ентропію розчинення етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенових кислот визначали за температурною залежністю їхньої розчинності в ацетонітрилі.

Розчинення речовин проводили в герметичній скляній посудині з тефлоновою мішалкою, термометром та патрубком для відбору проб. Температуру води в термостаті підтримували з точністю  $\pm 0,1$  К. Швидкість обертання мішалки становила 50–70 об/хв. У попередніх дослідях [8] визначено, що у всіх розчинниках за обраного режиму перемішування відчутні зміни розчинності зникають через 40–45 хв. У всіх наступних дослідях насичення розчинів проводили впродовж 60 хв за постійного перемішування. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення, так і пониження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення стану, близького до рівноваги.

Проби розчинів відбирали серіями з 2–3 зразків і приносили в бюкси, попередньо зважені з точністю  $\pm 0,0002$  г. Після зважування бюкси відкривали, сушили до постійної маси в термошафі з температурою 343 К, визначали масу сухого

залишку кислоти та розраховували її мольну частку в насиченому розчині. У табл. 2 наведені маса розчинника  $m_1$ , маса розчиненої речовини  $m_2$ , розчинність речовин в ацетонітрилі у мольних частках ( $x_2$ ) та температура, за якої здійснювали розчинення  $T$ . У цій ж таблиці наведено рівняння  $\ln x_2 = \Delta_{sol} \bar{S}_e / R - \Delta_{sol} \bar{H}_e / (R \cdot T)$ , розраховані за експериментальними даними, та коефіцієнт кореляції  $R$ .

Таблиця 2

Температурна залежність розчинності етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенових кислот в ацетонітрилі

$T, K$	$m_1, g$	$m_2, g$	$x_2$	$T, K$	$m_1, g$	$m_2, g$	$x_2$
Етиловий естер 3-(5-феніл-2-фурил)-2-ціанопропенової кислоти (I)							
270,1	0,8175	0,0183	0,3426	282,5	0,6261	0,0189	0,4612
	0,7667	0,0172	0,3424		0,3657	0,0113	0,4703
	0,7067	0,0158	0,3422		0,6355	0,0193	0,4602
272,5	0,7364	0,0173	0,3585	282,6	0,4615	0,0143	0,4708
	0,8654	0,0203	0,3590		0,4046	0,0124	0,4705
274,0	0,5647	0,0143	0,3888	285,0	0,5533	0,0185	0,5123
	0,4723	0,0120	0,3887		0,5110	0,0170	0,5098
	0,3582	0,0091	0,3887		0,5052	0,0168	0,5097
276,0	0,5769	0,0151	0,4004	285,4	0,6007	0,0200	0,9001
	0,4533	0,0120	0,4033		0,4510	0,0150	0,5112
	0,4336	0,0114	0,4022		0,4637	0,0156	0,5109
277,6	0,7338	0,0201	0,4203	288,0	0,5603	0,0203	0,5509
	0,7738	0,0212	0,4208		0,4572	0,0166	0,5515
	0,7578	0,0209	0,4205		0,4951	0,0176	0,5099
279,8	0,8020	0,0231	0,4411	289,0	0,4815	0,0178	0,5113
	0,7558	0,0216	0,4409		0,5012	0,0181	0,5223
	0,7667	0,0222	0,4413		0,4912	0,0179	0,5178
$\ln x_2 = (1,78 \pm 0,25) - (2014 \pm 70) \cdot 1/T; R = 0,992$							
Етиловий естер 3-[5-(4-метилфеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (II)							
299,0	0,4589	0,0232	0,7309	314,5	0,4272	0,0426	1,4312
	0,4381	0,0223	0,7412		0,4350	0,0425	1,4165
	0,5618	0,0280	0,7211		0,5217	0,0511	1,4133
301,3	0,4247	0,0233	0,8019	315,4	0,3907	0,0392	1,4487
301,3	0,4594	0,0253	0,8023	315,4	0,5676	0,0561	1,4298
	0,5686	0,0315	0,8022		0,5887	0,0586	1,4352
303,6	0,7822	0,0482	0,8995	316,7	0,4451	0,0468	1,5145
	0,4252	0,0271	0,9219		0,5409	0,0568	1,5139
	0,4380	0,0280	0,9229		0,4471	0,0465	1,5099
308,5	0,4500	0,0318	1,0285	317,7	0,3521	0,0393	1,6078
	0,4816	0,0342	1,0302		0,4120	0,0460	1,6087
	0,5448	0,0387	1,0328		0,4651	0,0521	1,6191
311,0	0,4477	0,0353	1,1405	318,4	0,3158	0,0368	1,6702
	0,4618	0,0361	1,1395		0,4192	0,0485	1,6695
	0,5410	0,0426	1,1403		0,4199	0,0486	1,6689
313,5	0,4470	0,0400	1,2901	321,0	0,4112	0,0559	1,9512
	0,4578	0,0410	1,2912		0,4278	0,0579	1,9487
$\ln x_2 = (9,14 \pm 0,55) - (4220 \pm 170) \cdot 1/T; R = 0,986$							

Закінчення табл. 2

Етиловий естер 3-[5-(3-нітрофеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (III)							
319,5	1,4832	0,0041	0,0359	331,1	0,7101	0,0034	0,0620
	1,4863	0,0042	0,0367		0,7080	0,0033	0,0612
	1,4655	0,0041	0,0363		0,7684	0,0035	0,0598
321,7	1,4852	0,0043	0,0380	333,0	1,4630	0,0075	0,0669
	1,4782	0,0043	0,0382		1,4366	0,0072	0,0658
	1,4452	0,0042	0,0377		1,4335	0,0072	0,0655
323,6	1,4721	0,0045	0,0402	335,0	1,4326	0,0080	0,0734
	1,4753	0,0048	0,0423		1,4298	0,0080	0,0730
	1,4636	0,0047	0,0417		1,4523	0,0081	0,0728
325,8	1,0265	0,0038	0,0480	341,0	0,5290	0,0044	0,1080
	1,0869	0,0042	0,0502		0,4561	0,0039	0,1109
<i>T, K</i>	<i>m<sub>1</sub>, g</i>	<i>m<sub>2</sub>, g</i>	<i>x<sub>2</sub></i>	<i>T, K</i>	<i>m<sub>1</sub>, g</i>	<i>m<sub>2</sub>, g</i>	<i>x<sub>2</sub></i>
325,8	1,0176	0,0042	0,0542	341,0	0,4714	0,0040	0,1114
327,7	0,8938	0,0038	0,0551	343,0	0,5482	0,0046	0,1102
	0,8966	0,0037	0,0535		0,4425	0,0038	0,1128
	0,8594	0,0037	0,0558		0,4696	0,0042	0,1161
329,0	1,4413	0,0061	0,0552	345,0	0,4599	0,0046	0,1313
	0,8829	0,0039	0,0580		0,4249	0,0043	0,1313
$\ln x_2 = (9,62 \pm 0,69) - (5624 \pm 227) * 1/T$ ; R = 0,987							
Етиловий естер 3-[5-(4-метил-3-нітрофеніл)-2-фурил]-2-ціанопропенової кислоти (IV)							
294,0	0,4450	0,0165	0,4644	303,3	0,4524	0,0273	0,7536
	0,5771	0,0211	0,4568		0,4269	0,0288	0,8403
	0,4651	0,0168	0,4524		0,5212	0,0349	0,8355
296,0	0,5631	0,0226	0,5013	305,1	0,5603	0,0376	0,8372
	0,4694	0,0188	0,5014		0,5430	0,0390	0,8956
	0,4592	0,0186	0,5071		0,4233	0,0306	0,8998
298,0	0,4816	0,0222	0,5754	307,1	0,4579	0,0330	0,8973
	0,5598	0,0262	0,5843		0,4370	0,0350	0,9976
	0,4668	0,0216	0,5788		0,5728	0,0462	1,0045
298,8	0,4407	0,0205	0,5819	309,0	0,4105	0,0328	0,9939
	0,4685	0,0218	0,5807		0,6906	0,0567	1,0216
	0,5666	0,0262	0,5784		0,7834	0,0649	1,0308
300,0	0,5541	0,0276	0,6216	309,8	0,6783	0,0554	1,0163
	0,4781	0,0237	0,6198		0,4240	0,0379	1,1121
	0,5012	0,0251	0,6261		0,4687	0,0418	1,1096
300,7	0,4508	0,0233	0,6461	311,0	0,5446	0,0482	1,1012
	0,4353	0,0227	0,6504		313,5	1,3743	0,1417
<i>T, K</i>	<i>m<sub>1</sub>, g</i>	<i>m<sub>2</sub>, g</i>	<i>x<sub>2</sub></i>	<i>T, K</i>	<i>m<sub>1</sub>, g</i>	<i>m<sub>2</sub>, g</i>	<i>x<sub>2</sub></i>
301,8	0,5729	0,0321	0,6990	311,7	1,4277	0,1485	1,2913
	0,4526	0,0255	0,7038		1,4065	0,1449	1,2791
	0,4322	0,0238	0,6866		0,6925	0,0636	1,1423
303,3	0,6157	0,0368	0,7454	0,7321	0,0672	1,1408	
	0,5663	0,0343	0,7563	0,6923	0,0635	1,1400	
$\ln x_2 = (10,91 \pm 0,24) - (4794 \pm 72) * 1/T$ ; R = 0,998							

Термодинамічні параметри розчинності  $\Delta_{sol} \bar{H}_e$  і  $\Delta_{sol} \bar{S}_e$  характеризують не тільки процес розчинення естерів, а й фазовий перехід кристалічних речовин в рідку фазу розчину. Тому для визначення зміни ентальпії ( $\Delta_{mix}H$ ) й ентропії ( $\Delta_{mix}S$ ), змішування необхідні величини ентальпії ( $\Delta_{fus}H$ ) й ентропії ( $\Delta_{fus}S$ ) плавлення речовини:

$$\Delta_{sol} \bar{H}_e = \Delta_{fus}H + \Delta_{mix}H \text{ та } \Delta_{sol} \bar{S}_e = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S.$$

У табл. 3 наведено результати визначення ентальпії плавлення досліджуваних речовин за їх температури плавлення ( $T_{fus}$ ), а також ентальпії та ентропії плавлення, перераховані до 298 К, за рівнянням, наведеним в [9]

Таблиця 3

Ентальпії плавлення досліджуваних речовин

Взірець	$m_0$ , г	$\Delta m_{vap}$ , г	S, К·с	$q_{vap}$ , Дж	$\Delta_{fus}H$	$\Delta_{fus}H^0_{298}$	$\Delta_{fus}S^0_{298}$
					кДж/моль		Дж/моль·К
Речовина (I)					$T_{fus} = 391,5 \pm 1,0\text{K}; K = 0.03425 \text{ Дж/К}\cdot\text{с}$		
1	0,2005	–	768,1	–	35,08	28,5	70,51
2	0,2019	0,0005	758,8	0,1465	34,22		
					Середнє значення $34,6 \pm 1,8$		
Взірець	$m_0$ , г	$\Delta m_{vap}$ , г	S, К·с	$q_{vap}$ , Дж	$\Delta_{fus}H$	$\Delta_{fus}H^0_{298}$	$\Delta_{fus}S^0_{298}$
					кДж/моль		Дж/моль·К
Речовина (II)					$T_{fus} = 387,7 \pm 1,0\text{K}; K = 0.03388 \text{ Дж/К}\cdot\text{с}$		
1	0,2013	0,0002	584,0	0,0645	27,55	22,2	55,8
2	0,2002	–	549,5	–	26,16		
					Середнє значення $26,85 \pm 3,0$		
Речовина (III)					$T_{fus} = 487,3 \pm 1,5\text{K}; K = 0.04637 \text{ Дж/К}\cdot\text{с}$		
1	0,1999	0,00250	802,1	0,63098	57,1	41,8	76,5
2	0,1976	0,00134	832,2	0,33932	60,4		
					Середнє значення: $58,7 \pm 7,3$		
Речовина (IV)					$T_{fus} = 427,2 \pm 1,0\text{K}; K = 0.03819 \text{ Дж/К}\cdot\text{с}$		
1	0,2001	–	658,1	–	41,00	31,72	70,16
2	0,1363	–	446,1	–	40,77		
					Середнє значення: $40,88 \pm 0,62$		

Ентальпії плавлення досліджуваних речовин визначали за даними диференційного термічного аналізу, отриманими на дериватографі Q-1500 D системи Paulik–Paulik–Erdely. Взірці аналізували у динамічному режимі з швидкістю нагрівання 3 К/хв в атмосфері повітря. Для розрахунку теплот плавлення речовин використовували рівняння, яке враховує кількість теплоти, що поглинається зразком під час процесу випаровування

$$K \cdot S = Q_{fus} + Q_{vap} = m_0 \cdot \Delta H_{fus} + \Delta m_{vap} \cdot \Delta H_{vap} \quad (1)$$

де:  $Q_{fus}$  и  $Q_{vap}$  – кількість теплоти (Дж), яка поглинається при плавленні чи випаровуванні взірця, відповідно;  $m_o$  – маса взірця (г), яка відповідає температурі початку його плавлення  $T_{fus}$ ;  $\Delta m_{vap}$  – втрата маси взірця (маса пари, г) за період, який враховували для визначення площі піка  $S$  (К·с) під кривою ДТА;  $K$  – коефіцієнт теплопередачі  $K = 0,03668 - 1,13 \cdot 10^{-4}T + 2,721 \cdot 10^{-7}T^2$ ;  $S^2 = 5,96 \cdot 10^{-8}$  (Дж/К·с) [10];  $\Delta_{fus}H$  і  $\Delta_{vap}H$  – питомі ентальпії плавлення та випаровування речовини (Дж/г).

Отримані в роботі експериментальні величини визначені за різних температур. Так, ентальпії плавлення речовин знайдені за умов проведення ДТА аналізу. Ці температури виходять за межі температурних інтервалів, у яких було проведено дослідження розчинності речовин в ацетонітрилі. Тому, з метою узагальнення результатів дослідження, в роботі проведено перерахунок величин  $\Delta_{fus}H$  та  $\Delta_{fus}S$ , визначених за  $T_{fus}$ , на температуру 298 К, за якої табулюється більшість термодинамічних параметрів. Результати розрахунків, проведених за модифікованими рівняннями, запропонованими у [10], наведено в таблиці 4. Також у табл. 4 подано значення термодинамічних величин змішування речовин з ацетонітрилом.

Таблиця 4

Термодинамічні параметри плавлення та розчинності етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенових кислот в ацетонітрилі за 298 К

Речовина	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{mix}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$	$\Delta_{mix}S^0$	$\Delta_{mix}G^0$
	кДж/моль		Дж/моль·К		кДж/моль·К
<b>I</b>	16,74±0,58	-11,7±2,0	14,8±2,1	-55,7±3,0	4,9±3,6
<b>II</b>	35,1±1,4	12,8±3,1	76,0±4,6	20,2±5,4	6,8±3,1
<b>III</b>	46,7±1,9	4,9±1,4	79,9±5,7	3,4±9,8	3,9±9,9
<b>IV</b>	39,86±0,60	8,1±1,0	90,7±2,0	20,5±2,3	2,0±2,5

Як відомо [11], величину теплоти змішування визначають різницею енергії міжмолекулярних зв'язків, які розриваються в молекулах вихідних компонентів й виникають за утворення розчинів. Позитивні значення величин ентальпії змішування для речовин (**II–IV**) в дослідженому діапазоні концентрацій і температур свідчать про те, що на руйнування міжмолекулярних зв'язків в індивідуальних речовинах потрібно більше витрат енергії, ніж виділяється в результаті утворення нових міжмолекулярних зв'язків у досліджених розчинах. На відміну від речовини **I**, де внаслідок розчинення виділяється достатньо енергії для розриву наявних міжмолекулярних взаємодій, про що свідчать від'ємні значення  $\Delta_{mix}H^0$ .

Унаслідок проведених досліджень для етилових естерів 3-(5-арил-2-фурил)-2-ціанопропенових кислот встановлено характер взаємодії досліджуваних речовин з ацетонітрилом. Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані для прогнозування реакційної поведінки речовин у розчині, а також для оптимізації процесів очищення та розділення цих речовин.

1. *Ковтуненко В. О.* Лікарські засоби з дією на центральну нервову систему. Київ: Перун, 1997.
2. *Lomba L., Aznar I., Gascón I.* et al. Thermophysical study of the furan family // *Thermochimica Acta*. 2015. Vol. 617. P. 54–64.
3. *Solomonov B. N., Nagrimanov R. N., Varfolomeev M. A.* et al. Enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of aromatic hydrocarbons derivatives: Estimation of sublimation enthalpies at 298.15 K // *Thermochimica Acta*. 2016. Vol 627. P. 77–82.
4. *Jeppsson M. C., Mörtstedt H., Ferrari G.* et al. Identification of covalent binding sites of ethyl 2-cyanoacrylate, methyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate in human hemoglobin using LC/MS/MS techniques // *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* 2010. Vol. 878. P. 2474–2482.
5. *Junchao X., Luyan Z., Gang C.* Fabrication of graphene/poly(ethyl 2-cyanoacrylate) composite electrode for amperometric detection in capillary electrophoresis // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. Vol. 182. P. 689–695.
6. *Лесюк А. И., Федорович И. С., Обушак Н. Д.* Синтез и превращения производных и аналогов  $\alpha$ -цианокоричной кислоты // *Журн. орг. химии*. 2000. Т. 36. Вып. 11. С. 1727–1732.
7. *Obushak M. D., Matiychuk V. S., Lytvyn R. Z.* Synthesis and reactions of 5-arylthiophene-2-carbaldehydes // *Chem. Heterocycl. Compds.* 2008. Vol. 44. N 8. P. 930–936.
8. *Sobechko I. B., Van-Chin-Syan Yu. Ya., Gorak Yu. I.* et al. Thermodynamic characteristics of the melting and dissolution of crystalline furan-2-carboxylic and 3-(furyl)-2-propenoic in organic solvent // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. Vol. 89. N 6. P. 919–925.
9. *Собечко И. Б., Прокоп Р. Т., Горак Ю. И.* и др. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях // *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 4. С. 12–15.
10. *Собечко И. Б., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Кочубей В. В.* и др. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 12. С. 1885–1892.
11. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.



**THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ETHYL [3-(5-ARYL-2-FURYL)]-2-CYANOPROPENOATE DERIVATIVES DISSOLUTION IN ACETONITRILE****R. Kos<sup>1</sup>, I. Sobechko<sup>1</sup>, Yu. Horak<sup>2</sup>, V. Kochubey<sup>1</sup>, V. Sergeev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>National University "Lviv Polytechnic",  
Bandera str., 12, 79013 Lviv, Ukraine  
e-mail: romankos.ua@gmail.com;

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

For the temperature dependence of the solubility of ethyl-3-(5-phenyl-2-furyl)-2-cyanopropenoate (I), ethyl-3-[5-(4-methylphenyl)-2-furyl]-2-cyanopropenoate (II), ethyl-3-[5-(3-nitrophenyl)-2-furyl]-2-cyanopropenoate (III), ethyl-3-[5-(4-methyl-3-nitrophenyl)-2-furyl]-2-cyanopropenoate (IV) in acetonitrile enthalpy and entropy of dissolution were calculated and are equal:  $\Delta_{sol}H^0$  – 16,74±0,58 kJ/mol, 35,1±1,4 kJ/mol, 46,76±1,89 kJ/mol, 39,86±0,60 kJ/mol;  $\Delta_{sol}S^0$  – 14,8±2,1 J/mol•K, 76,0±4,6 J/mol•K, 79,9±5,7 J/mol•K, 90,7±2,0 J/mol•K respectively. 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 and are equal: що становлять:  $\Delta_{mix}H^{298}$ : –11,73±1,99 kJ/mol (I), 12,8±3,1 kJ/mol (II), 4,95±1,37 kJ/mol (III), 8,14±1,02 kJ/mol (IV);  $\Delta_{mix}S^0$ : –55,71±3,00 J/mol•K (I), 20,2±5,4 J/mol•K (II), 3,40±9,78 J/mol•K (III), 20,54±2,33 J/mol•K (IV). The character of the interaction of these substances with acetonitrile, which can be used to predict the reaction behavior of substances in solution, and to optimize the cleaning process and the separation of these substances was established.

*Key words:* enthalpy of dissolution; enthalpy of mixing; enthalpy of fusion; entropy of dissolution; entropy of mixing; melting entropy; ethyl 3-(5-aryl-2-furyl)-2-cyanopropenoates.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016

Прийнята до друку 04.01.2017