

## Фізична хімія

УДК 544.3

### ВИЗНАЧЕННЯ ЕНТАЛЬПІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ІЗОМЕРИЗАЦІЇ СПОЛУК З НІТРОФЕНІЛЬНИМ ФРАГМЕНТОМ

А. Маршалек, І. Собечко, В. Дібрівний, Г. Мельник

Національний університет “Львівська політехніка”,  
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна  
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

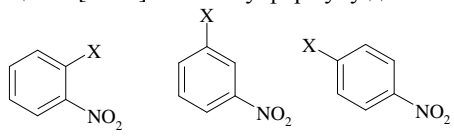
Експериментально визначено ентальпії сублімації, випаровування та утворення в твердому та газоподібному стані для сполук з нітрофенілфурановим фрагментом. Проаналізовано та відібрано надійні величини цих же ентальпій для описаних в літературі дизаміщених ізомерів з нітрофенільним фрагментом. З загальної кількості даних розраховно величини ентальпій ізомеризації та встановлено рівняння зв'язку між ентальпіями реакцій орто-мета та орто-пара ізомеризації. Одержані рівняння дають можливість достатньо точно розраховувати відповідні ентальпійні властивості недослідженого ізомеру.

*Ключові слова:* ентальпія сублімації, випаровування, утворення, ізомеризація, дизаміщені похідні бензену.

Питання енергетичних змін в молекулі бензену внаслідок позиційної ізомеризації доволі запутане і далеке від вирішення, так як пара-замісники, природа яких є доволі різноманітною, найнесподіванішим способом впливають на внутрішню енергію аналізованих дизаміщених молекул бензену. Природним виходом на сучасному етапі є пошук індивідуальних закономірностей як фрагментів загальної картини.

Аналіз властивостей дизаміщених сполук бензену показує, що зміна положення нітрогрупи в ароматичному кільці часто суттєво змінює властивості речовин. В той же час зміни ентальпійних властивостей у сполуках з нітрогрупами в *мета*- та *пара*-положеннях не відрізняються в межах точності їх визначення і відмінні у багатьох випадках для динітросполук. Це можна пояснити просторовими взаємодіями між нітрогрупою в *орто*-положенні та сусідніми атомами кисню.

Тому у праці проаналізовано величини ентальпійних властивостей вже досліджених раніше сполук, у яких нітрогрупа змінює своє положення відносно іншого замісника в бензольному циклі [2–10]. Загальну формулу даних сполук можна зобразити:



де X – інший замісник, відносно якого нітрогрупа змінює своє положення.

Крім того, сполуки з нітрофенілфурановим фрагментом широко застосовують, а їх термодинамічні характеристики досі не досліджені. Тому ентальпійні властивості нітрофенільних похідних оксиму фурфуролу та фуранакрилової кислоти стали об'єктом експериментального дослідження цієї праці. Початковою речовиною у синтезі досліджуваних сполук слугував 5-(нітрофеніл)-фуран-2-карбальдегід. При взаємодії з гідрохлоридом гідроксиламіну у присутності плавненого ацетату натрію отримували нітрофенільні похідні оксиму фурфуролу, а при взаємодії з малоновою кислотою у присутності піперидину отримували похідні фуранакрилової кислоти. Синтезовані зразки тричі перекристалізували з етилового спирту.

Ідентифікацію речовин проводили за даними ЯМР-спектроскопії. Чистоту сполук підтверджено результатами рідинної хроматографії високого тиску, і вона перевищувала 99 % мас. для всіх досліджених сполук.

Ентальпії утворення досліджених сполук у твердому стані визначено методом бомбової калориметрії спалювання, а їх ентальпії сублімації та випаровування – ефузивним методом Кнудсена.

Оскільки досліджені речовини окиснюються на повітрі, у дослідах зі спалювання зразки герметизували в териленових ампулах, а ефузивні дослідження виконували в глибокому (до 0,1 Па) вакуумі. Проте інколи після закінчення ефузивних дослідів простежували незначну зміну кольору або структури досліджених зразків, хоча відчутної зміни маси зразків під час дериватографічних досліджень не простежували.

Варто зазначити, що серед досліджених іншими авторами дизаміщених ізомерів з нітрофенільним фрагментом є такі, що нестабільні або зовсім розкладаються в умовах експерименту. Тому серед цих сполук є достатньо таких, у яких взагалі не визначені ентальпійні характеристики одного або навіть декількох ізомерів. Для названих випадків важливо мати непрямі методи оцінки ентальпійних характеристик порівняно з дослідженими ізомерами.

Для аналізу використані значення ентальпій сублімації (табл. 1), випаровування (табл. 2), утворення в конденсованій (табл. 3) та газовій (табл. 4) фазах дизаміщених нітропохідних бензолу. Величини для речовин з простішою будовою взяті з літературних джерел [2, 5–10]. Ентальпійні властивості вибирали з публікацій, у яких були описані методи одержання та ідентифікації, доведено достатню чистоту досліджених сполук та описані методики проведених досліджень. Публікації без надійних підтверджень одержаних величин не розглядали. В розрахунках також використано ентальпії з наших попередніх досліджень похідних фурфуролу [3] та етилових естерів 2-ціано-3-[5-феніл-(2-фуран)] акрилової кислоти [4].

Величини ентальпій пароутворення, наведені авторами за температур дослідів, ми перераховували до 298 К за рівняннями (1) та (2) [1]:

$$\Delta_{\text{vap}}H_{298} = \Delta_{\text{vap}}H_{T_m} + (0,591 \pm 0,026) \cdot M \cdot (T_m - 298) \quad (1)$$

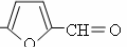
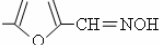
$$\Delta_{\text{sub}}H_{298} = \Delta H_{T_m} + (0,259 \pm 0,041) \cdot M \cdot (T_m - 298), \quad (2)$$

де  $\Delta_{\text{vap(sub)}}H_{T_m}$  – величина ентальпії випаровування (сублімації) за температури дослідів;  $T_m$  – середня температура інтервалу, за якого проведено дослідження;  $M$  – молекулярна маса речовини.

У табл. 1–4 наведено зібрані величини ентальпійних властивостей сполук.

Таблиця 1

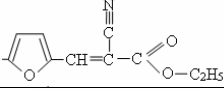
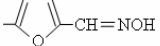
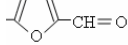
## Ентальпії сублімації сполук з нітрофенільним фрагментом

X	$\Delta_{sub}H_{298}$ , кДж/моль			Літературне джерело
	Положення нітрогрупи			
	<i>Орто</i>	<i>Мета</i>	<i>Пара</i>	
-NO <sub>2</sub>	86,6	81,0	88,0	[2]
-NO <sub>2</sub>	95,5±0,9	87,0±0,8	94,3±0,7	[5], [6]
-OH	72,30±0,28	91,23±0,49	92,39±0,43	[7]
-COOH	120,0	119,0	131,0	[2]
-COOH	118,7±0,5	110,0±0,4	119,7±0,6	[6]
-NH <sub>2</sub>	89,0±0,7	97,0±1,0	101,0±1,0	[5], [8]
	107,8±6,7	132,5±3,9	135,9±3,5	[3]
	117,2±8,7	115,4±7,6	121,0±7,8	*

\* Результати дослідження ентальпійних властивостей сполук, досліджених авторами.

Таблиця 2

## Ентальпії випаровування сполук з нітрофенільним фрагментом

X	$\Delta_{vap}H_{298}$ , кДж/моль			Літературне джерело
	Положення нітрогрупи			
	<i>Орто</i>	<i>Мета</i>	<i>Пара</i>	
-NO <sub>2</sub>	63,5	60,7	55,2	[2]
-CH <sub>3</sub>	59,3	60,1	64,3	[10]
-COOH	100,8	99,6	96,6	[2]
-NH <sub>2</sub>	76,7	82,2	91,1	[5], [8]
-Cl	60,4±0,3	60,2±0,2	61,4±0,4	[9]
	111,0	120,2	139,2	[4]
	109,9	108,5	108,4	*
	70,3±5,2	82,1±3,6	103,1±4,8	[3]

Таблиця 3

Ентальпії утворення сполук з нітрофенільним фрагментом у твердому стані

X	$-\Delta_f H^0_{(298,15\text{K})}$ (s), кДж/моль			Літературне джерело
	Положення нітрогрупи			
	Орто	Мета	Пара	
-NO <sub>2</sub>	-2,00±0,63	-27,0±0,4	-38,0±0,4	[5]
-OH	-204,6±1,4	-200,5±1,0	-207,1±1,1	[7]
-OH	-202,4±1,0	-205,7±1,7	-212,4±1,0	[2]
-COOH [1]	-399,0±0,63	-414,0±0,4	-427,2±0,8	[6]
-NH <sub>2</sub>	-26,0±0,24	-34,2±1,2	-45,6±1,2	[5], [8]
	-247,8±4,7	-277,4±6,3	-306,0±8,9	[4]
	-193,9±6,8	-203,5±8,0	-224,5±6,7	[3]
	-405,7	-421,8	-427,7	*

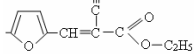
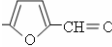
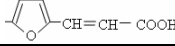
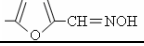
Таблиця 4

Ентальпії утворення сполук з нітрофенільним фрагментом в газоподібному стані

X	$-\Delta_f H^0_{(298,15\text{K})}$ (g), кДж/моль			Літературне джерело
	Положення нітрогрупи			
	Орто	Мета	Пара	
-NO <sub>2</sub>	93,5±1,5	60,0	56,3	[5], [6]
-NO <sub>2</sub>	84,9	53,9	50,2	[2]
-OH	-128,8±1,6	-105,5±1,8	-117,7±2,0	[7]
-COOH	-280,3	-304	-308	[6]
-COOH	-278,2	-294,9	-295,8	[2]
-NH <sub>2</sub>	63,0±1,8	62,5±1,8	55,2±1,8	[5], [8]
-Cl	48	23,6	26	[9]
	-100±11	-124±13	-120±14	[4]
	-86,1±9,7	-71,0±8,9	-88,6±7,6	[3]
	102,5	67,8	63,0	*
	-188,2	-218,4	-222,8	*

Ентальпійні характеристики величин подані в таблиці з похибками, розрахованими авторами робіт. За наведеними у табл. 1–4 ентальпійними властивостями розраховані ентальпійні характеристики реакцій орто-мета (о-м) та орто-пара (о-п) ізомеризації (табл. 5).

Таблиця 5  
Ентальпійні характеристики реакцій орто-мета (о-м) та орто-пара (о-п) ізомеризації (кДж/моль)

X	$\Delta_{sub}H_{298}$		$\Delta_{vap}H_{298}$		$-\Delta_fH^0_{(298,15K)}(s)$		$-\Delta_fH^0_{(298,15K)}(g)$	
	о-м	о-п	о-м	о-п	о-м	о-п	о-м	о-п
-NO <sub>2</sub>	-5,6	1,4	-2,8	-8,3	-	-	-31,0	-34,7
-NO <sub>2</sub>	-8,5	-1,2	-	-	-25,0	-36,0	-33,5	-37,2
-OH	18,93	20,09	-	-	4,6	-2,5	23,3	11,1
-OH	-	-	-	-	-3,3	-10,0	-	-
-COOH	-1,0	11,0	-	-	-15,0	-28,0	-23,7	-27,7
-COOH	-8,7	0,3	-1,2	-4,2	-	-	-16,7	-17,6
-NH <sub>2</sub>	8,0	12,0	5,5	14,4	-8,2	-19,6	-0,5	-7,8
-CH <sub>3</sub>	-	-	0,8	5,0	-	-	-	-
-Cl	-	-	-0,2	1,0	-	-	-24,4	-22,0
	-	-	9,2	28,2	-29,6	-58,2	-24,0	-20,0
	24,7	28,1	11,8	32,8	-9,6	-30,6	15,1	-2,5
	-	-	-	-	-16,1	-22,0	-30,2	-34,6
	24,2	21,2	-1,4	-1,5	-	-	-34,7	-39,5

На основі значень табл. 5 побудовано графіки взаємозалежностей ентальпійних характеристик реакцій орто-мета (о-м) та орто-пара (о-п) ізомеризації (кДж/моль) (рис. 1–4). На графіках виділено точки, які відповідають сполукам, дослідженим авторами цієї праці.

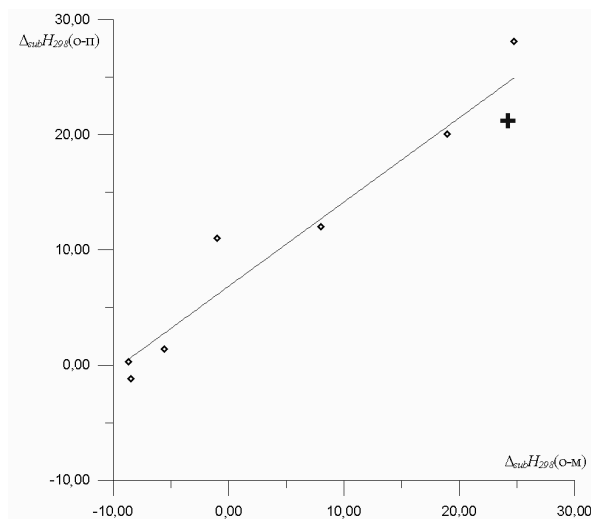


Рис. 1. Взаємозалежність ентальпій сублимації реакцій орто-пара та орто-мета ізомеризації для біфункційних нітропохідних бензолу

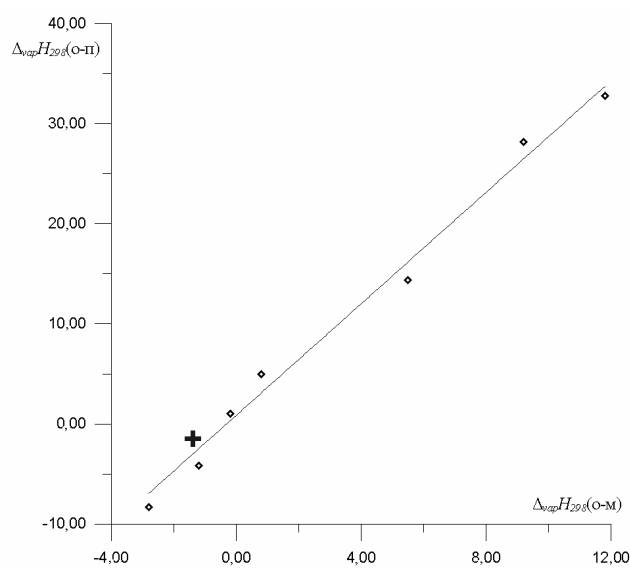


Рис. 2. Взаємозалежність ентальпій випаровування реакцій орто-пара та орто-мета ізомеризації для біфункційних нітропохідних бензолу

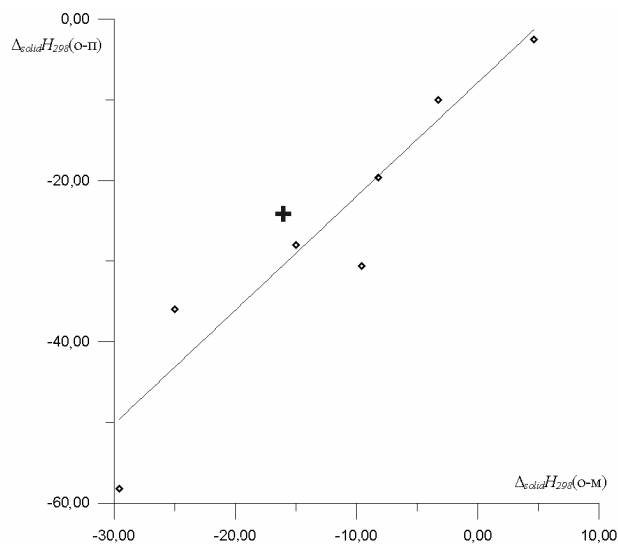


Рис. 3. Взаємозалежність ентальпій реакцій орто-пара та орто-мета ізомеризації для біфункційних нітропохідних бензолу у твердому стані

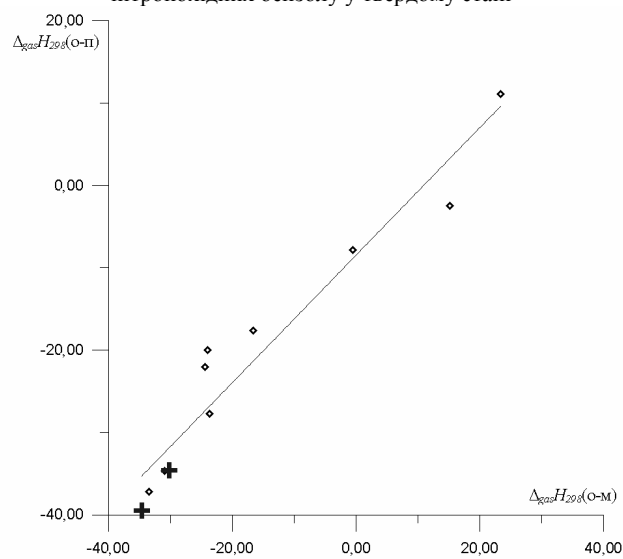


Рис. 4. Взаємозалежність ентальпій реакцій орто-пара та орто-мета ізомеризації для біфункційних нітропохідних бензолу в газоподібному стані

Одержані залежності задовільно описують рівняннями прямих (3–6):

$$\Delta_{sub}H_{298}(o-p) = 6,853 + 0,732 \cdot \Delta_{sub}H_{298}(o-m); R=0,938; \quad (3)$$

$$\Delta_{vap}H_{298}(o-p) = 1,034 + 2,856 \cdot \Delta_{vap}H_{298}(o-m); R=0,979; \quad (4)$$

$$\Delta_{solid}H_{298}(o-p) = -5,931 + 1,511 \cdot \Delta_{solid}H_{298}(o-m); R=0,872; \quad (5)$$

$$\Delta_{gas}H_{298}(o-p) = -8,443 + 0,774 \cdot \Delta_{gas}H_{298}(o-m); R=0,935. \quad (6)$$

Найкраще рівняннями прямих описують ентальпійні характеристики процесів пароутворення ( $R=0,938-0,979$ ), оскільки містять в собі інформацію тільки про енергію міжмолекулярної взаємодії (рівняння 3–4). Коефіцієнт кореляції переходів ентальпії утворення речовин в газоподібному стані дещо менший ( $R=0,935$ ), бо містить похибки визначення ентальпій пароутворення та ентальпій утворення в конденсованому стані. Найбільше відхилення від прямої простежується для переходу ентальпії утворення речовин у твердому стані (0,872), яке може бути обумовлено відмінностями в їх структурі.

Отже, незважаючи на складність впливу положення нітрогрупи на енергетичні зміни досліджених дизаміщених молекул бензену, ми зуміли визначити прямолінійні взаємозалежності ентальпійних властивостей їх позиційних переходів. Наявність таких закономірностей можна пояснити тим, що взаємодії однотипних груп спричиняють симбатні зміни ентальпійних характеристик.

Логічно, що точність одержаних рівнянь зменшується для тих ентальпійних властивостей, які охоплюють більшу кількість внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних взаємодій.

Одержані залежності дають можливість розрахувати величини ентальпійних властивостей одного з ізомерів, для якого це неможливо зробити експериментально, за даними відповідних величин для двох інших ізомерів.

Розташування точок ентальпійних характеристик, одержаних у наших працях, на прямих (рис. 1–4) опосередковано підтверджує надійність самих характеристик.

1. Собечко І. 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. хим. 2014. Т. 88. № 12. С. 1885–1892.
2. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А., Кнобель Ю. К. Термохимия нитро-соединений. М.: Наука, 1970. 216 с.
3. Dibrivny V., Sobechko I., Puniak M. et al. Thermodynamic properties of 5(nitrophenyl) furan-2-carbaldehyde isomers // Chemistry Central Journal. 2015. Vol. 9:67. DOI 10.1186/s13065-015-0144-x.
4. Кос Р. В., Собечко І. Б., Горак Ю. І. и др. Термодинамічні властивості ізомерних етилових естерів 2-ціано-3-[5-(2,3,4-нітрофеніл)-2-фуран] акрилової кислоти // Вопросы химии и химической технологии. 2016.
5. Verevkin S. P. Thermochemistry of nitro compounds. Experimental standard enthalpies of formation and improved group-additivity values // Thermochemica Acta 1997. Vol. 307. P. 17–25.



6. *Lebedeva N. D., Ryadnenko V. L., Kuznetsova I. N.* Heats of combustion and enthalpies of formation of certain aromatic nitro-derivatives // *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*. 1971. Vol. 45. P. 549.
7. *Sabbah R., Gouali M.* Energetics of intra- and inter-molecular bonds in the three nitrophenols // *Aust. J. Chem.* 1994. Vol. 47. P. 1651–1660.
8. *Nishiyama, K., Sakiyama M., Seki S.* Enthalpies of combustion of organic compounds. V. 3- and 4-nitroanilines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983. Vol. 56. P. 3171–3172.
9. *Masalitinova T. N., Oleinikova T. P., Ryadnenko V. L.* et al. Thermal effects of the hydrogenation of chloronitrobenzenes // *J. Appl. Chem. USSR*. 1981. Vol. 54. P. 1551–1554. In original 1979.
10. *Lenchitz C., Velicky R. W., Silvestro G., Schlosberg L. P.* Thermodynamic properties of several nitrotoluenes // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. Vol. 3. P. 689–692.

#### DETERMINATION OF ISOMERISATIONAL ENTHALPIC CHARACTERISTICS FOR COMPOUNDS WITH NITROPHENYL FRAGMENT

A. Marshalek, I. Sobechko, V. Dibrivnyi, G. Melnyk

*Lviv National Polytechnic University,  
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine  
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com*

Sublimation, vaporization and formation enthalpies for compounds with nitro-phenyl fragment were determined experimentally using integral effusion Knudsen method, differential thermal analysis and bomb combustion calorimetry respectively. The reliable values of these enthalpies for bi-substituted isomers with nitro-phenyl fragment (nitro toluene, nitro aniline, dinitrobenzene, chlor-nitrobenzene, nitrobenzoic acid and nitro phenol) from the literature data were selected and analyzed. From the general array of data the isomerization enthalpies were calculated and the equations, describing connections between enthalpies of ortho-meta and ortho-para transitions were established ( $\Delta_{sub}H_{298}(o-p) = 6.853 + 0.732 \cdot \Delta_{sub}H_{298}(o-m)$ ,  $R=0.938$ ;  $\Delta_{vap}H_{298}(o-p) = 1.034 + 2.856 \cdot \Delta_{vap}H_{298}(o-m)$ ,  $R=0.979$ ;  $\Delta_{solid}H_{298}(o-p) = -5.931 + 1.511 \cdot \Delta_{solid}H_{298}(o-m)$ ,  $R=0.872$ ;  $\Delta_{gas}H_{298}(o-p) = -8.443 + 0.774 \cdot \Delta_{gas}H_{298}(o-m)$ ;  $R=0.935$ ). These equations enable accurate calculations of enthalpic characteristics for unstudied isomer from the respective values for two studied isomers.

*Key words:* sublimation, vaporization, formation enthalpy, isomerization, bi-substituted benzene derivatives.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016  
Прийнята до друку 04.01.2017