

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ. ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ.
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

І. Б. Собечко¹, Ю. І. Горак², В. М. Дібрівний¹, О. Р. Клачко¹, Р. Р. Костюк¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії
phys.chem.lp@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра органічної хімії

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ РОЗЧИНЕННЯ *o*-, *m*-
ТА *n*- ІЗОМЕРІВ 5-(НІТРОФЕНІЛ)-ФУРАН-2-КАРБОНОВИХ КИСЛОТ
В ЕТИЛАЦЕТАТІ**

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.001>

За температурною залежністю розчинності 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти, 5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти та 5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти в етилацетаті розраховано значення ентальпії та ентропії їх розчинення. З урахуванням ентальпії та ентропії плавлення, перерахованої до 298 К, обчислено ентальпії та ентропії змішування. Встановлено залежність розчинності карбоксилвмісних речовин за 298 К від їх температури плавлення.

Ключові слова: розчинність; ентальпія розчинення; ентальпія змішування; ентальпія плавлення; 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота; 5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота; 5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота.

Вступ

Синтез нових речовин з фенілфурановим фрагментом здійснюють у провідних лабораторіях упродовж багатьох років [1–4]. Такі сполуки застосовують у вигляді модифікуючих агентів під час синтезу полімерних матеріалів [5, 6], каталізаторів [7, 8] під час переробки целюлози [9], а також під час синтезу біологічно активних сполук, які проявляють широкий спектр біологічної активності [10] та менш токсичні, ніж речовини, що містять лише функціоналізований фрагмент фурану [11, 12]. Наведений доволі широкий спектр застосування спонукає до синтезу речовин із підвищеним ступенем чистоти, який забезпечується відповідним методом очищення. Зокрема, для очищення речовин, котрі за нормальних умов перебувають у твердому агрегатному стані, здебільшого

застосовують метод перекристалізації із використанням низки органічних розчинників. Дослідження термодинамічних параметрів розчинності дасть змогу визначити значення енергетичних властивостей молекул та оцінити затрати енергії на стадіях процесів синтезу та очищення.

Це дослідження є продовженням циклу робіт із визначення термодинамічних властивостей розчинності кислот із фурановим та фенілфурановим фрагментами у низці органічних розчинників [13–16].

Мета дослідження

Визначити термодинамічні параметри розчинності позиційних ізомерів 5-(нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти в етилацетаті.

Матеріали і методи досліджень

Для досліджень термодинамічних параметрів розчинності в етилацетаті вибрано 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонову кислоту (I), 5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-карбонову кислоту (II) та 5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-карбонову кислоту (III).

Синтез кислот здійснювали у реакторі, оснащеному термометром, мішалкою та зворотним холодильником. До розчину 0,2 моля фуран-2-карбонової кислоти та 2 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у 80 мл пропан-2-ону, перемішуючи, додавали краплями охолоджений до 273–278 К розчин хлориду арендіазонію, одержаний діазотуванням (HCl , NaNO_2) 0,21 моля відповідного ароматичного аміну. Температуру підтримували в інтервалі 293–303 К так, щоб азот виділявся зі швидкістю 2–3 бульбашки за секунду. Реакцію проводили до припинення виділення азоту, відтак додавали 200 мл води. Продукт реакції відфільтровували та перекристалізували із суміші етанол–диметилформамід [17].

Будову синтезованих кислот підтверджували за результатами ядерної магнітно-резонансної спектроскопії (ЯМР). Спектри ^1H NMR записували на спектрометрі Varian 600 (600 МГц). Розчинником слугував дейтерований диметилсульфоксид (ДМСО- d_6). Хімічні зміщення (δ , м.ч.) вказано відносно сигналу ДМСО (2,50 м.ч.) у табл. 1.

Таблиця 1

Спектри ЯМР ^1H

| Реч. | Хімічні зміщення, δ , м.ч. |
|------|--|
| I | ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ 7,06 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H, fur), 7,35 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H, fur), 7,69 (t, $J = 7,8$, 1H, C_6H_4), 7,81 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H, C_6H_4), 7,90 (d, $J = 7,8$, 1H, C_6H_4), 7,99 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, C_6H_4), 13,32 (br.s, 1H, COOH) |
| II | ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ 7,38 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H, fur), 7,45 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H, fur), 7,79 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H, C_6H_4), 8,24 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H, C_6H_4), 8,26 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, C_6H_4), 8,55 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H, C_6H_4), 13,38 (br.s, 1H, COOH) |
| III | ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ 7,40 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H, fur), 7,47 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H, fur), 8,07 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, C_6H_4), 8,34 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, C_6H_4), 13,43 (br.s, 1H, COOH) |

Чистоту кислот визначали методом рідинної хроматографії високого тиску з використанням

приладу Agilent 1100 HPLC, обладнаного діодною матрицею та маселективним детектором на колоні Zorbax SB-C18, 1,8 мкм, 4,6×15 мм; елюент а: ацетонітрил-вода (95:5), 0,1 об. % трифтороцтової кислоти; елюент б: 0,1 об. % водний розчин трифтороцтової кислоти. Домішок не виявлено.

Для досліджень розчинності використано етилацетат ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) виробництва фірми Merck; CAS-№ 71-43-2; ЕС-№ 200-753-7; масова частка основної речовини $\geq 99,8$ % мас.

Температурну залежність розчинності досліджених кислот визначали гравіметричним методом [18–20].

Кислоти розчиняли в герметичній скляній посудині, оснащений тефлоновою мішалкою, термометром та отвором для взяття проб, що занурювали у термостат, температуру якого підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Швидкість обертання мішалки становила 30–40 об/хв. Насичення розчинів тривало упродовж 48 год без перемішування та 2 год за постійного перемішування. Досліди проводили в режимах підвищення та пониження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення стану, близького до рівноваги.

Проби розчинів відбирали серіями із двох–трьох зразків та переносили в попередньо зважені герметичні бюкси із подальшим видаленням розчинника за температури 333–343 К. Зважування бюксів на всіх етапах виконували із точністю $\pm 0,0002$ г.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати експериментального дослідження розчинення кислот наведено у табл. 2: m_2 – маса розчиненої речовини; X_2 – мольна частка розчиненої речовини; T – температура, за якої визначено розчинність; лінійні рівняння, виведені в результаті опрацювання експериментальних значень методом найменших квадратів, наведено у формі рівняння Шредера (1)

$$\ln X_2 = -\Delta_{sol}H/RT + \Delta_{sol}S/R, \quad (1)$$

де $\Delta_{sol}H$ та $\Delta_{sol}S$ – ентальпія та ентропія процесу розчинення. Тут і далі похибки всіх значень наведено для рівня значущості 0,95.

Температурна залежність розчинності досліджених кислот в етилацетаті

| T, K | $m_2, \text{г}$ | $X_2 \cdot 10^3$ | T, K | $m_2, \text{г}$ | $X_2 \cdot 10^3$ |
|--|-----------------|------------------|--------|-----------------|------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 5-(2-Нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота | | | | | |
| 297,3 | 0,0048 | 2,44 | 316,3 | 0,0090 | 4,93 |
| 297,3 | 0,0045 | 2,44 | 318,5 | 0,0063 | 5,27 |
| 297,3 | 0,0040 | 2,42 | 318,5 | 0,0058 | 5,26 |
| 303,7 | 0,0035 | 2,91 | 320,9 | 0,0065 | 5,91 |
| 303,7 | 0,0044 | 3,04 | 320,9 | 0,0076 | 5,96 |
| 303,7 | 0,0036 | 3,07 | 320,9 | 0,0044 | 5,83 |
| 306,9 | 0,0047 | 3,49 | 323,0 | 0,0114 | 5,91 |
| 306,9 | 0,0037 | 3,48 | 323,0 | 0,0094 | 5,88 |
| 306,9 | 0,0054 | 3,51 | 323,0 | 0,0082 | 5,86 |
| 309,6 | 0,0085 | 3,93 | 323,4 | 0,0091 | 6,46 |
| 309,6 | 0,0048 | 3,91 | 323,4 | 0,0090 | 6,48 |
| 309,6 | 0,0052 | 3,86 | 323,4 | 0,0077 | 6,36 |
| 311,4 | 0,0070 | 4,28 | 325,3 | 0,0127 | 7,41 |
| 311,4 | 0,0060 | 4,34 | 325,3 | 0,0107 | 7,07 |
| 311,4 | 0,0028 | 4,23 | 325,3 | 0,0122 | 7,22 |
| 313,3 | 0,0065 | 4,28 | 327,9 | 0,0180 | 7,41 |
| 313,3 | 0,0077 | 4,46 | 327,9 | 0,0129 | 7,44 |
| 313,3 | 0,0048 | 4,30 | 327,9 | 0,0136 | 7,41 |
| 316,3 | 0,0078 | 4,85 | 330,0 | 0,0106 | 7,86 |
| 316,3 | 0,0076 | 4,89 | 330,0 | 0,0107 | 7,78 |
| $\ln X_2 = (6,06 \pm 0,35) - (3597 \pm 120) \cdot 1/T$ | | | | | |
| 5-(3-Нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота | | | | | |
| 293,5 | 0,0018 | 0,82 | 316,6 | 0,0040 | 2,09 |
| 293,5 | 0,0015 | 0,75 | 322,1 | 0,0061 | 2,69 |
| 293,5 | 0,0017 | 0,79 | 322,1 | 0,0053 | 2,75 |
| 299,2 | 0,0020 | 1,10 | 322,1 | 0,0057 | 2,64 |
| 299,2 | 0,0020 | 1,03 | 324,5 | 0,0067 | 2,70 |
| 299,2 | 0,0021 | 1,08 | 324,5 | 0,0048 | 2,74 |
| 303,3 | 0,0022 | 1,23 | 324,5 | 0,0055 | 2,70 |
| 303,3 | 0,0023 | 1,25 | 326,9 | 0,0045 | 3,03 |
| 303,3 | 0,0026 | 1,31 | 326,9 | 0,0048 | 3,09 |
| 308,0 | 0,0028 | 1,42 | 326,9 | 0,0042 | 3,12 |
| 308,0 | 0,0023 | 1,52 | 330,4 | 0,0057 | 3,45 |
| 308,0 | 0,0024 | 1,47 | 330,4 | 0,0047 | 3,49 |
| 313,1 | 0,0035 | 1,80 | 330,4 | 0,0054 | 3,46 |
| 313,1 | 0,0046 | 1,81 | 335,0 | 0,0054 | 4,48 |
| 313,1 | 0,0039 | 1,80 | 335,0 | 0,0102 | 4,50 |
| 315,5 | 0,0025 | 2,03 | 335,0 | 0,0051 | 4,56 |
| 315,5 | 0,0037 | 2,00 | 340,1 | 0,0045 | 4,72 |
| 315,5 | 0,0039 | 1,99 | 340,1 | 0,0052 | 4,70 |
| 316,6 | 0,0028 | 1,99 | 340,1 | 0,0055 | 4,74 |
| 316,6 | 0,0036 | 2,07 | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|--------|------|-------|--------|------|
| $\ln X_2 = (6,00 \pm 0,35) - (3854 \pm 119) \cdot 1/T$ | | | | | |
| 5-(4-Нітрофеніл)-фуран-2-карбонова кислота | | | | | |
| 293,2 | 0,0018 | 0,76 | 313,0 | 0,0038 | 1,95 |
| 293,2 | 0,0017 | 0,74 | 316,4 | 0,0042 | 2,45 |
| 293,2 | 0,0019 | 0,76 | 316,4 | 0,0028 | 2,45 |
| 298,7 | 0,0015 | 0,96 | 316,4 | 0,0040 | 2,44 |
| 298,7 | 0,0012 | 1,03 | 319,9 | 0,0034 | 2,73 |
| 298,7 | 0,0018 | 1,02 | 319,9 | 0,0027 | 2,73 |
| 303,8 | 0,0031 | 1,25 | 319,9 | 0,0049 | 2,80 |
| 303,8 | 0,0025 | 1,22 | 322,6 | 0,0045 | 3,37 |
| 303,8 | 0,0020 | 1,27 | 322,6 | 0,0044 | 3,38 |
| 308,5 | 0,0033 | 1,63 | 322,6 | 0,0042 | 3,35 |
| 308,5 | 0,0029 | 1,67 | 327,0 | 0,0054 | 3,87 |
| 308,5 | 0,0032 | 1,58 | 327,0 | 0,0048 | 3,80 |
| 311,5 | 0,0019 | 1,97 | 327,0 | 0,0059 | 3,76 |
| 311,5 | 0,0022 | 1,91 | 331,6 | 0,0049 | 4,70 |
| 311,5 | 0,0027 | 1,97 | 331,6 | 0,0048 | 4,71 |
| 313,0 | 0,0024 | 1,91 | 331,6 | 0,0063 | 4,73 |
| 313,0 | 0,0034 | 1,94 | | | |
| $\ln X_2 = (8,81 \pm 0,33) - (4697 \pm 104) \cdot 1/T$ | | | | | |

Термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$, наведені в табл. 3, характеризують, окрім процесу утворення розчину, ще й фазовий перехід твердих 5-(нітрофеніл)-фуран-2-карбонових кислот у рідку фазу розчину. Тому для розрахунку зміни ентальпії ($\Delta_{mix}H$) та ентропії ($\Delta_{mix}S$) змішування (сольватації), котрі характеризують взаємодію компонентів у розчині, необхідно враховувати значення ентальпії ($\Delta_{fus}H$) та ентропії ($\Delta_{fus}S$) плавлення досліджуваних речовин за середньої температури їх розчинення:

$$\Delta_{sol}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{mix}H \quad (2)$$

та
$$\Delta_{sol}S = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S \quad (3)$$

Величину $\Delta_{fus}H$ 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти визначено у роботі [21] за результатами диференційно-термічного методу аналізу, вона становить $33,59 \pm 0,22$ кДж/моль за температури плавлення (T_{fus}) $491,6 \pm 1,0$ К. Значення $\Delta_{fus}H$ речовин (II) та (III) експериментальним методом визначити не вдалося, оскільки за даними диференційно-термічного та термогравіметричного методів аналізу процес плавлення кислот супроводжується термоокисною деструкцією. У таких випадках для оцінювання $\Delta_{fus}H$ використовують наближені методи розрахунку, зокрема у роботі [16] величини $\Delta_{fus}H$ 2-метил-5-

(2,5-дихлорфеніл)-фуран-3-карбонової та 2-метил-5-(2-хлор-5-трифторметилфеніл)-фуран-3-карбонової кислот розраховували за питомим значенням $\Delta_{fus}S$, яке для фенілфуранів становить $0,319 \pm 0,027$ (Дж/г·К). З урахуванням наведеного значення та відомого рівняння $\Delta_{fus}S = \Delta_{fus}H/T_{fus}$ вираз для розрахунку $\Delta_{fus}H$ досліджуваних кислот набуде вигляду:

$$\Delta_{fus}H = 0,319 \pm 0,027 \cdot M \cdot T_{fus} \quad (4)$$

де M – молярна маса кислот, становить 233,18 г/моль.

T_{fus} кислот визначали капілярним методом, їх значення відповідно становлять 526,8 та 521,5 К. Розраховане за рівнянням (4) значення $\Delta_{fus}H$ сполуки (II) дорівнює $39,7 \pm 3,7$ кДж/моль, а (III) $39,3 \pm 3,7$ кДж/моль. Значення $\Delta_{fus}S$ будуть однаковими, оскільки кислоти є позиційними ізомерами ($75,3 \pm 7,0$ Дж/моль·К).

Оскільки значення $\Delta_{fus}H$ та $\Delta_{fus}S$ розраховано за T_{fus} , а $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$ – у температурних інтервалах (табл. 2), середні значення яких близькі до 298 К, то з метою узагальнення отриманих результатів прийнято рішення про перерахунок $\Delta_{fus}H^0$ та $\Delta_{fus}S^0$ до загальноприйнятої температури 298 К із використанням рівнянь (5) та (6), наведених у [16]

$$D_{fus}H_{298} = D_{fus}H_{T_{fus}} \frac{\epsilon}{\epsilon_0} + \frac{298 - T_{fus}}{1,35 \times T_{fus}} \frac{\dot{u}}{\dot{u}_0} \quad (5)$$

$$D_{fus}S_{298} = D_{fus}S_{T_{fus}} \frac{\epsilon}{\epsilon_0} + 0,74 \lambda n \frac{298}{T_{fus}} \frac{\dot{u}}{\dot{u}_0} \quad (6)$$

Значення $\Delta_{fus}H$ та $D_{fus}S$, перераховані до 298 К, для 5-(2-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти, відповідно, становлять $23,9 \pm 1,1$ кДж/моль та $67,4 \pm 2,2$ Дж/моль·К; 5-(3-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти $26,9 \pm 4,0$ кДж/моль та $69,9 \pm 7,5$ Дж/моль·К; 5-(4-нітрофеніл)-фуран-2-карбонової кислоти $26,8 \pm 4,0$ кДж/моль та $70,4 \pm 7,5$ Дж/моль·К.

Розраховані за рівняннями (2) та (3) диференційні значення $\Delta_{mix}H$ та $\Delta_{mix}S$ (табл. 3) характеризують взаємодію компонентів у розчині.

Таблиця 3

Термодинамічні функції розчинності досліджених кислот у етилацетаті за 298 К

| Реч. | $\Delta_{sol}H$, кДж/моль | $\Delta_{sol}S$, Дж/моль·К | $\Delta_{mix}H$, кДж/моль | $\Delta_{mix}S$, Дж/моль·К |
|------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| I | $29,9 \pm 1,0$ | $50,4 \pm 2,9$ | $6,0 \pm 1,5$ | $7,1 \pm 3,6$ |
| II | $32,0 \pm 1,0$ | $49,9 \pm 2,9$ | $5,1 \pm 4,1$ | $6,3 \pm 8,0$ |
| III | $39,1 \pm 1,0$ | $73,2 \pm 2,7$ | $12,3 \pm 4,1$ | $29,1 \pm 8,1$ |

Позитивні значення $\Delta_{mix}H$ досліджуваних кислот в етилацетаті за дослідженого діапазону концентрацій та температур свідчать про те, що на руйнування міжмолекулярних зв'язків у індивідуальних речовинах, зокрема у кислотах, потрібно більше енергії, ніж виділяється в результаті утворення нових міжмолекулярних зв'язків між дослідженими кислотами та етилацетатом.

На підставі експериментально визначених значень розчинності (табл. 2) утворені розчини досліджених кислот у етилацетаті можна вважати гранично розведеними, оскільки значення X_2 не перевищує 0,01. У такому випадку варто перевірити твердження [23] “тверда речовина з високою температурою плавлення менш розчинна, ніж речовина з низькою температурою плавлення”.

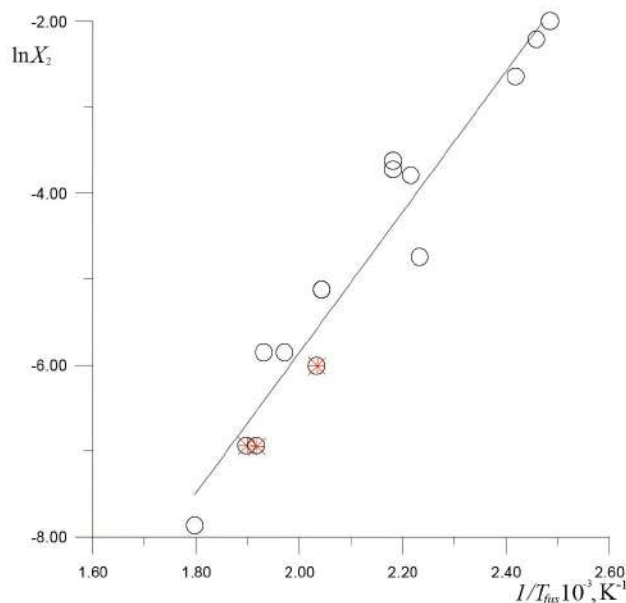
Оскільки у роботі досліджено розчинність лише трьох кислот, то з метою ґрунтовнішого аналізу з літературних джерел було вибрано низку публікацій, у яких досліджували розчинність речовин з нітро- чи карбоксильними групами в етилацетаті (табл. 4).

Таблиця 4

Розчинність за 298 К та температури плавлення речовин, які містять нітро і (або) карбоксильну групи

| Речовина | $X_2 \cdot 10^3$ | T_{fus} , К | Літ |
|--|------------------|---------------|------|
| фуран-2-карбонова кислота | 135,0 | 402,4 | [14] |
| фуран-2-акрилова кислота | 70,6 | 413,2 | [14] |
| 2-метил-4-нітроанілін | 109,7 | 406,6 | [18] |
| 2,4-динітроанілін | 22,3 | 451,2 | [20] |
| 4-нітро-1,2-фенілендіамін | 5,91 | 489,1 | [19] |
| 3-[5-(2-нітрофеніл)-2-фурил]акрилова кислота | 8,71 | 447,6 | [21] |
| <i>N</i> -фелілантранілова кислота | 26,6 | 458,2 | [22] |
| 2-метил-5-фенілфуран-3-карбонова кислота | 24,0 | 458,1 | [15] |
| 2-метил-5-(4-метилфеніл)-фуран-3-карбонова кислота | 2,83 | 507,2 | [15] |
| 2-метил-5-(2-хлор-5-трифторметилфеніл)-фуран-3-карбонова кислота | 2,85 | 517,6 | [16] |
| 2-метил-5-(2,5-дихлорфеніл)-фуран-3-карбонова кислота | 0,38 | 556,1 | [16] |

Як видно із наведених значень розчинності у етилацетаті за 298 К (табл. 4), їх значення зменшуються із збільшенням T_{fus} . Подавши ці значення у координатах $\ln(X_2) = f(1/T_{fus})$, отримали лінійну залежність.



Залежність логарифма мольної частки розчинених у етилацетаті речовин від оберненої температури плавлення: \circ – значення, наведені у табл. 4; $*$ – значення, отримані під час досліджень розчинності кислот

Опрацювавши залежність методом найменших квадратів, отримали рівняння (7) з коефіцієнтом кореляції $\rho = 0,9382$

$$\ln X_2 = -22,23 + 8187 \times 1/T_{fus}. \quad (7)$$

Отримана лінійна залежність (рис. 1) вказує на однотипну взаємодію етилацетату із розчиненими речовинами, незважаючи на їхню будову. Визначене рівняння (7) уможливило приблизне оцінювання розчинності карбоксилвмісних речовин у етилацетаті за їх T_{fus} .

Висновок

За результатами проведених досліджень визначено температурні залежності розчинності позиційних ізомерів 5-(нітрофеніл)-фуран-2-карбонових кислот у етилацетаті та розраховано термодинамічні параметри їх розчинності та змішування (сольватації). Встановлено залежність розчинності карбоксилвмісних речовин за 298 К в етилацетаті від T_{fus} , яка уможливило приблизне оцінювання розчинності за T_{fus} речовин у етилацетаті.

References

1. Sun, M., Ma, C., Zhou, S.-J., et al. (2019). Catalytic Asymmetric (4+3) Cyclizations of in situ generated ortho-quinone methides with 2-indolylmethanols. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 8703–8708.
2. Jiang, F., Luo, G.-Z., Zhu, Z.-Q. et al. (2018). Application of naphthylindole-derived phosphines as organocatalysts in [4 + 1] cyclizations of o-quinone methides with morita-baylis-hillman carbonates. *J. Org. Chem.*, 83, 10060–10069.
3. Wang, C.-S., Cheng, Y.-C., Zhou, J., et al. (2018). Metal-catalyzed oxa-[4+2] cyclizations of quinone methides with alkynyl benzyl alcohols. *J. Org. Chem.*, 83, 13861–13873.
4. Jiang, F., Zhao, D., Yang, X., et al. (2017). Catalyst-controlled chemoselective and enantioselective reactions of tryptophols with isatin-derived imines. *ACS Catal.*, 7, 6984–6989.
5. Lipshutz, B. H. (1986). Five-membered heteroaromatic rings as intermediates in organic synthesis *Chem. Rev.*, 86, 795–819.
6. Gandini, M. N. Belgacem (1997). Furans in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science* 22, (6), 1203–1379.
7. Karateev, A., Koryagin, A., Litvinov, D. (2008). New network polymers based on furfuryl glycidil ether. *Chemistry & Chemical Technology*, 1, 19–23.
8. Wang, Y., Furukawa, S., Fu, X., Yan, N. (2019). Organonitrogen chemicals from oxygen-containing feedstock

over heterogeneous catalysts. *ACS Catal.* DOI: 10.1021/acscatal.9b03744.

9. Hakim, Siddiki S. M. A., Toyao T., Shimizu, K.-I. (2018). Acceptorless dehydrogenative coupling reactions with alcohols over heterogeneous catalysts. *Green Chem.*, 20, 2933–2952.

10. Meng, Chen, Qingsong, Yu, Hongmin, Sun (2013). Novel strategies for the prevention and treatment of biofilm related infections. *Int. J. Mol. Sci.*, 14, 18488–18501.

11. Holla, B. S., Akberali, P. M., Shivananda, M. K. (2000). Studies on arylfuran derivatives: part X Synthesis and antibacterial properties of arylfuryl-delta2-pyrazolines. *Farmaco.* 55, (4), 256–263.

12. Subrahmanya, K. Bhat, Shivarama, Holla, B. (2003). Facile synthesis of 5-aryl-furan-2-aldehyde and 5-aryl-furan-2- carboxylic acid using ceric ammonium nitrate. *Heterocyclic communications*, 6 (6), 625–628.

13. Sobechko, I. B., Gorak, Yu. I., Van-Chin-Syan, Yu., Ya. et al. (2015). Thermodynamics of solubility of isomeric 5- (nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes in organic solvents. *News of higher educational institutions. Series: chemistry and chemical technology*, 58, (3), 45–48.

14. Sobechko, I. B., Van-Chin-Syan, Yu. Ya., Gorak, Yu. I., et al. (2015). Thermodynamic characteristics of the melting and dissolution of crystalline furan-2-carboxylic and 3-(furyl)-2-propenoic in organic solvent. *Russian Journal of Physical Chemistry (A)*. 89, (6), 919–925.

15. Sobechko, I., Dibrivnyi, V., Horak, Y., et al. (2017). Thermodynamic properties of solubility of 2-methyl-5-arylfuran-3-carboxylic acids in organic solvents. *Chemistry & Chemical Technology*. 11, (4), 397–404.

16. Sobechko, I., Horak, Y., Dibrivnyi, V., et al. (2019). Thermodynamic properties of 2-methyl-5-arylfuran-3 carboxylic acids chlorine derivatives in organic solvents. *Chemistry & Chemical Technology*, 13, (3), 280–287.

17. Marshalek, A. S., Prokop, R. T., Sobechko, I. B. et al. (2017). Thermodynamic properties of some para-nitro-phenyl disubstituted furan derivatives. *Questions of chemistry and chemical technology*. 2, (111), 36–41.

18. Xinbao, Li, Yang, Cong, Cunbin, Du, Hongkun, Zhao (2017). Solubility and solution thermodynamics of 2-methyl-4-nitroaniline in eleven organic solvents at elevated temperatures. *J. Chem. Thermodynamics*, 105, 276–288.

19. Yüfang, Wu, Xiaolu, Zhang, Yan, Di, Yanting, Zhang (2017). Solubility determination and modelling of 4-nitro-1,2-phenylenediamine in eleven organic solvents from T = (283.15 to 318.15) K and thermodynamic properties of solutions. *J. Chem. Thermodynamics*, 106, 22–35.

20. Renjie, Xu, Anli, Xu, Cunbin, Du, Yang, Cong, Jian, Wang (2016). Solubility determination and thermodynamic modeling of 2,4-dinitroaniline in nine organic solvents from T = (278.15 to 318.15) K and mixing properties of solutions.

21. Sobechko, I. B. (2014). Solubility and dissolution characteristics of 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carbaldehyde, 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic and 3-[5-(2-nitrophenyl)-furan-2-] propenoic acids in organic solvents. *Questions of chemistry and chemical technology*, 5–6, 48–52.

22. Ganbing, Yao, Zhihui, Li, Zhanxiang, Xia, Qingcang, Yao (2016). Solubility of N-phenylanthranilic acid in nine organic solvents from T = (283.15 to 318.15) K: Determination and modelling. *J. Chem. Thermodynamics*, 103, 218–227.

23. Svarovskaya, N. A. (2013). Physical chemistry of solutions: Materials for the course of lectures M.: OOP Russian State University of Oil and Gas named after I. M. Gubkina.

I. B. Sobechko¹, Yu. I. Gorak², V. M. Dibrivnyi¹, O. R. Klachko¹, R. R. Kostyuk¹

¹ Lviv Polytechnic National University,

Department of physical, analytical and general chemistry,

phys.chem.lp@gmail.com

² Ivan Franko National University of Lviv,

Department of organic chemistry,

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF DISSOLUTION OF *o*-, *m*- AND *p*-ISOMERS OF 5-(NITROPHENYL)-FURAN-2-CARBONIC ACIDS IN ETHYLACETATE

According to the temperature dependence of the solubility of 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic acid, 5-(3-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic acid and 5-(4-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic acid, in the values of enthalpy and entropy of their dissolution were calculated in ethyl acetate. Taking into account the enthalpy and entropy of melting listed up to 298 K, the enthalpies and entropies of mixing are calculated. The dependence of the solubility of carboxyl-containing substances at 298 K on their melting point was established.

Key words: solubility; enthalpy of dissolution; enthalpy of mixing; enthalpy of melting; 5-(2-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic acid; 5-(3-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic acid; 5-(4-nitrophenyl)-furan-2-carboxylic acid.