

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Ильин Дмитрий Юрьевич

**Термодинамические свойства производных
фурана и его гидрированных аналогов**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2023

Работа выполнена в лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: **Дружинина Анна Ивановна**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Маркин Алексей Владимирович**
доктор химических наук, профессор,
химический факультет Нижегородского
Государственного
Университета им. Н.И. Лобачевского,
декан химического факультета,
заведующий кафедрой физической химии.

Огородова Любовь Петровна
кандидат химических наук, доцент,
геологический факультет Московского
Государственного
Университета имени М.В. Ломоносова,
ведущий научный сотрудник кафедры минералогии.

Гуськов Владимир Николаевич
доктор химических наук,
Институт Общей и Неорганической Химии им.
Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН),
ведущий научный сотрудник лаборатории термического
анализа и калориметрии.

Защита состоится 15 декабря 2023 года в 17 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.3. Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.)

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.3/2665> Автореферат разослан _ ноября 2023 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент



М.И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Получение достоверных, взаимно согласованных данных по термодинамическим характеристикам соединений в широкой области температур является одной из важнейших задач физической химии. Надежные физико-химические характеристики позволяют делать правильные оценки и достоверные выводы при изучении свойств веществ, решении материаловедческих задач, разработке методов синтеза и очистки индивидуальных соединений.

В качестве объектов исследования диссертационной работы были выбраны производные фурана и его гидрированные аналоги, что связано с их широким применением в различных областях науки и техники. Соединения фурана используют для получения специальных твердых смол, необходимых в производстве и изготовлении литейных форм, композитных упрочненных материалов для автомобильной и авиационной промышленности, пластификаторов полимерных материалов. Растворители на основе фурана применяют в промышленности для экстракции органических веществ, растворения полимерных материалов, лаков и красителей; их используют при производстве лекарственных препаратов и инсектицидов. Многочисленные публикации свидетельствуют о перспективности использования фурана и его производных в качестве биотоплива, а также в качестве экологичных высокооктановых добавок к топливу для повышения его качества. Привлекательность фурана, тетрагидрофурана и их производных также определяется легкостью их получения переработкой растительной биомассы, что важно ввиду сокращения доступности ископаемого топлива и снижения экономической целесообразности разработки его месторождений.

Хотя производные фурана и его гидрированных аналогов широко применяются в промышленности их физико-химические характеристики часто отсутствуют, исследованы в узком температурном интервале или требуют принципиального уточнения. Ограниченность существующих термодинамических данных для фуранов и тетрагидрофуранов обусловлена их

повышенной реакционной способностью, что приводит к образованию нежелательных примесей и затрудняет получение прецизионных термодинамических характеристик.

В связи с этим **актуальной** задачей является получение комплекса прецизионных термодинамических данных для ряда производных фурана и тетрагидрофурана, для которых термодинамические данные до сих пор неполны.

Цели и задачи работы

Целью диссертационной работы является получение комплекса прецизионных, взаимно согласованных термодинамических характеристик четырех 2-метилзамещенных производных фурана и тетрагидрофурана в широкой области параметров состояния.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи**.

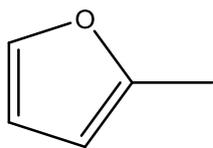
- 1) Оценка чистоты индивидуальных исследованных образцов методами ГЖХ, фракционного плавления и анализа продуктов сгорания.
- 2) Определение теплоемкости в области температур 5–350 К, а также характеристик фазовых переходов соединений (температуры, энтальпии, энтропии) методом вакуумной адиабатической калориметрии.
- 3) Определение энтальпии сгорания соединений методом бомбовой калориметрии сжигания при 298.15 К.
- 4) Получение на основании экспериментальных и расчетных данных основных термодинамических функций, $S_m^0(T)$, $\Delta_0^T H_m^0$, $\Delta_0^T G_m^0$, в области температур 5–350 К и функций образования $\Delta_f H_m^0$, $\Delta_f S_m^0$, $\Delta_f G_m^0$ в конденсированном и газообразном состояниях при 298.15 К.
- 5) Анализ полученных и имеющихся в литературе данных.

Методология и методы исследования

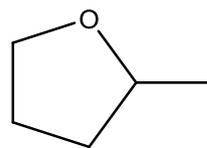
Комплекс взаимосогласованных термодинамических данных для исследуемых соединений был получен совместным использованием двух методов экспериментальной калориметрии. Методом вакуумной адиабатической калориметрии измерены низкотемпературная теплоемкость в

области 5–350 К и термодинамические характеристики фазовых переходов. Методом бомбовой калориметрии определены энергии сгорания соединений в кислороде. Для получения надежных термодинамических величин принципиальное значение имеет чистота исследуемого вещества, поэтому использованные в работе коммерческие образцы были подвергнуты дополнительной очистке. Чистоту образцов контролировали методом фракционного плавления, ГЖХ-анализом и количественным элементным анализом продуктов сгорания.

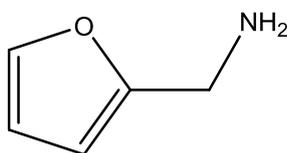
Предмет исследования: энтальпии образования при 298.15 К и температурные зависимости теплоемкости от 5 до 350 К 2-метилзамещенных производных фурана и тетрагидрофурана. **Объекты исследования:** 2-метилфуран, 2-фурфуриламмин, 2-метилтетрагидрофуран и 2-тетрагидрофурфурол, строение которых представлено ниже.



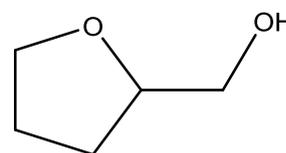
2-метилфуран



2-метилтетрагидрофуран



2-фурфуриламмин



2-тетрагидрофурфурол

Научная новизна

- 1) Впервые определены низкотемпературные молярные теплоемкости в широком интервале температур (5–350 К) 2-фурфуриламина, 2-метилтетрагидрофурана и 2-тетрагидрофурфуrolа.
- 2) Впервые определены характеристики фазовых переходов 2-фурфуриламина, 2-метилтетрагидрофурана и 2-тетрагидрофурфуrolа уточнены температура, энтальпия и энтропия плавления 2-метилфурана.
- 3) Для 2-фурфуриламина, 2-тетрагидрофурфуrolа и 2-метилтетрагидрофурана впервые рассчитаны абсолютные энтропии, $S_m^0(T)$, получены термодинамические функции изменения энтальпий,

$\Delta_0^T H_m^0$, и энергий Гиббса, $\Delta_0^T G_m^0$ в конденсированном состоянии в интервале температур от 5 до 350 К.

- 4) Впервые определены энтальпии сгорания 2-метилтетрагидрофурана и 2-фурфуриламина при 298.15 К.
- 5) Для всех изученных в работе гетероциклических соединений получены функции образования $\Delta_f H_m^0$, $\Delta_f S_m^0$, $\Delta_f G_m^0$ в конденсированном состоянии; для 2-метилфурана, 2-тетрагидрофурфуrolа и 2-метилтетрагидрофурана получены функции образования в газообразном состоянии.
- 6) Получено значение группового вклада $\Delta_f H_m^0(l)$ (кДж·моль⁻¹) на группу C–(H)₂(N)(C_d), отсутствующее в схеме Бенсона, что позволяет прогнозировать энтальпии образования соединений, содержащих эту группу.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в работе физико-химические характеристики являются справочными величинами, имеют приоритет по достоверности и точности определения, а также существенно дополняют известные данные.

Определенные в работе значения энергии Гиббса четырех гетероциклических соединений позволяют судить об их термодинамической стабильности в широком температурном интервале, что важно при разработке новых и оптимизации существующих технологий производства, где задействованы данные соединения.

Полученные в работе экспериментальные значения термодинамических функций позволили прояснить причины расхождения между интерпретациями псевдовращения пятичленного кольца 2-метилтетрагидрофурана, а также подтвердить димеризацию 2-фурфуриламина в газовой фазе и оценить степень димеризации.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Абсолютные энтропии четырех гетероциклических соединений (2-метилфурана, 2-фурфуриламина, 2-тетрагидрофурфуrolа и 2-

метилтетрагидрофурана), полученные на основании низкотемпературной теплоемкости, позволяют рассчитать энтропии образования этих соединений.

2. Полученный на основании экспериментальных данных групповой вклад $C-(H)_2(N)(C_d)$ в $\Delta_f H_m^0(l)$, отсутствующий в аддитивной схеме Бенсона, позволяет прогнозировать энтальпии образования соединений, содержащих эту группу.

3. Твердофазный переход в 2-фурфуриламине вызывается началом внутримолекулярного осевого вращения вокруг C–C связи.

Степень достоверности

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современного экспериментального оборудования и апробированной многолетними исследованиями прецизионной калориметрической техники, использованием современных программ обработки данных, а также согласованностью полученных термодинамических данных. Согласование полученных в настоящей работе экспериментальных значений термодинамических величин с величинами, рассчитанными теоретическими методами, подчеркивает достоверность приводимых характеристик. Результаты работы выносились на открытое обсуждение в научном сообществе и опубликованы в авторитетных рецензируемых международных журналах.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации изложены в четырех статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – «физическая химия». Основные результаты работы докладывались на международных научных конференциях: Ломоносовские чтения 2020, секция «Химия» (Россия, Москва, 2020), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (Россия, Москва, 2020), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021» (Россия, Москва, 2021).

Личный вклад автора

В работе представлены результаты исследований, выполненных соискателем в лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, сборе, анализе и систематизации литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, формулировании выводов. Квантово-химические расчеты, результаты которых использованы в работе, выполнены д.х.н. Дорофеевой О.В.

По результатам исследований, проведенных в работе, автором были подготовлены материалы для докладов на конференциях и для публикаций. В этих работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя является определяющим и составляет от 55 до 80 %. Анализ и обсуждение полученных результатов, подготовка материалов к печати проводилась соискателем совместно с научным руководителем к.х.н. Дружининой А.И. и д.х.н. Дорофеевой О.В.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, списка цитируемой литературы, приложения. Текст диссертации изложен на 136 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 43 таблицы. Список цитируемой литературы включает 109 работ.

Основное содержание работы

Введение

В этой части работы обоснованы актуальность и практическая значимость темы, определена цель исследования, сформулированы основные задачи, решаемые в диссертации.

Глава 1. Литературный обзор

В первой главе представлен обзор литературы по современным методам получения и областям использования соединений фуранового и тетрагидрофуранового ряда. Показано широкое применение этих соединений в ряде отраслей промышленности, что, несомненно, требует знания их достоверных физико-химических характеристик.

Проведен анализ литературных физико-химических констант, имеющихся для этих соединений на данный момент времени. Сделаны выводы о необходимости получения и уточнения данных по теплоемкостям, характеристикам фазовых переходов, термодинамическим функциям 2-метилпроизводным фурана и тетрагидрофурана.

Глава 2. Методы исследования

Вторая глава содержит описание методов исследования, экспериментальных установок, методик измерений и методов обработки, получаемых данных.

Адиабатическая калориметрия

Адиабатическая калориметрия является одним из прецизионных методов измерения теплоемкости и тепловых эффектов превращений вещества. Высокая чувствительность и точность измерений достигается благодаря адиабатическим условиям проведения калориметрического опыта, которые минимизируют теплотери, обусловленные теплообменом калориметра со средой.

Измерение теплоемкости и изучение фазовых переходов осуществляли с помощью автоматизированного вакуумного адиабатического калориметра в области температур 5–350 К. Теплоемкость вещества измеряли в процессе нагрева образца, методом калориметрических ступеней, с «шагом» по температуре 0.1–1.0 К в области 5–80 К и 1.0–2.0 К – выше 80 К или «шагом» по вводимому в эксперименте теплу, Q . Молярную теплоемкость исследуемого вещества, $C_{s,m}$, рассчитывали по формуле:

$$C_{s,m} = \frac{M}{m} \cdot \left(\frac{\int_0^t U I d\tau}{(T_2 - T_1)} - C_{\text{конт}} \right) \quad (1)$$

где $\int_0^{\tau} UI d\tau$ – количество электрической энергии (Q), введенной в нагреватель калориметра; τ – время протекания тока в главном периоде; T_1 , и T_2 – температуры калориметра в начале и в конце главного периода калориметрического опыта; $C_{\text{конт}}$ – теплоемкость пустого калориметра; m – масса исследуемого вещества; M – молярная масса.

Разница между теплоемкостью при давлении насыщенного пара, $C_{s,m}$, и теплоемкостью при постоянном давлении, $C_{p,m}$, при температурах, при которых проводили измерения, пренебрежимо мала, т.к. мала величина $\frac{dp_s}{dT}$, поэтому мы полагали $C_{s,m} \approx C_{p,m}$ в пределах погрешностей измерения.

Массу вещества, m , находили путем взвешивания на весах марки Mettler с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г. Молярная масса, M , рассчитывалась согласно рекомендации [1]. Теплоемкость пустого контейнера, $C_{\text{конт}}$, определяли его предварительной градуировкой.

Калориметр был протестирован с использованием высокочистой меди (массовая доля 0.9995) и хроматографически чистого *n*-гептана. Средние отклонения экспериментальных данных от прецизионных литературных данных составляют 2 % в диапазоне температур от (7 до 20) К, 0.7 % от (20 до 40) К, 0.4 % от (40 до 80) К, 0.2 % от (80 до 300) К и 1% выше 300 К. Полученные средние отклонения являются экспериментальными погрешностями устройства для определения теплоемкости. Неопределенность определения температуры контейнера оценивалась в $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ К во всем диапазоне температур (5–350) К.

Описанная выше калориметрическая установка позволяет определять температуры, энтальпии фазовых переходов, чистоту исследованных веществ. Температуры плавления, $T_{\text{тр}}$, и чистота исследованных соединений, N_1 , определены методом фракционного плавления на основании полученных зависимостей равновесной температуры плавления, T_i , от обратной величины доли расплава, $1/F_i$. Линейные зависимости $T_i = f(1/F_i)$ использовали для определения N_1 и $T_{\text{тр}}$ методом Россини [2].

Энтальпии твердофазных переходов и плавления определяли путем измерения общего количества энергии, поглощенной в процессе фазового перехода, за вычетом энергии нагревания вещества, рассчитанной на основе его

нормальной (невозмущенной) теплоемкости кристаллической и жидкой фаз и пустого контейнера в температурном интервале перехода. Экспериментальные данные по теплоемкости аппроксимированы степенными полиномами $C_{p,m}(T) = \sum_{n=0}^N A_n \cdot T^n$ (где n – степень полинома, A_n – коэффициенты, вычисленные МНК) и экстраполированы к 0 К с помощью подгоночных коэффициентов по уравнению $C_{p,m}(T) = n'D \left[\frac{\Theta'_D}{T} \right]$ (где D – функция Дебая, n' и Θ'_D – подгоночные параметры, которые находили в области температур не выше 12 К). Это позволило рассчитать основные термодинамические функции соединений, $S_m^0(T)$, $\Delta_0^T H_m^0$, $\Delta_0^T G_m^0$, в области температур 5–350 К и энтропии их образования при 298.15 К.

Калориметрия сгорания

Определение энергии сгорания исследуемых соединений проводили в прецизионном калориметре типа Диккинсона с изопериболической оболочкой (± 0.003 К). Для сжигания веществ использовалась самоуплотняющаяся калориметрическая бомба конструкции термохимической лаборатории МГУ (внутр. объем 0.271 л). Подъем температуры в опыте измерялся медным термометром сопротивления (50 Ом), чувствительность измерительной схемы составляла $4 \cdot 10^{-5}$ К. Поджигание вещества осуществляли пропусканием электрического тока через платиновую проволочку, энергия зажигания составляла 3.1 Дж. Энергетический эквивалент калориметрической системы устанавливали с использованием эталонной бензойной кислоты (марка К-1). Погрешность определения энергетического эквивалента составляла 0.01 %. При обработке полученных данных, учитывали следующие поправки: на приведение веса к вакууму, на теплообмен, на неполноту сгорания, на теплоту образования азотной кислоты, на приведение к стандартному состоянию и др. На основании полученных данных по калориметрии сгорания были рассчитаны стандартные энергии и энтальпии сгорания и образования исследованных соединений при 298.15 К.

Используя всю совокупность экспериментальных данных, полученных в работе, с частичным привлечением литературных данных, были получены

термодинамические функции образования ($\Delta_f H_m^0$, $\Delta_f S_m^0$, $\Delta_f G_m^0$) четырех гетероциклических соединений - производных фурана и тетрагидрофурана.

Глава 3. Результаты и обсуждение

Исследуемые образцы

Все исследованные в работе образцы приобретены у коммерческих поставщиков, гарантирующих чистоту соединений >99 %. Препараты 2-метилфуран (2-MeF), 2-метилтетрагидрофуран (2-MeTHF) и 2-фурфуриламмин (2-FAm) были подвергнуты дополнительной очистке. 2-Тетрагидрофурфурол (2-THFAlc) был использован без дополнительной очистки. Все операции с исследуемыми соединениями проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона. Чистоту исследованных образцов определяли на основании данных ГЖХ анализа, фракционного плавления, ФП, (вакуумная адиабатическая калориметрия) и анализа газообразных продуктов сгорания на CO₂ (калориметрия сгорания) (Таблица 1).

Таблица 1. Чистота образцов

Метод анализа	2-MeF	2-MeTHF	2-FAm	2-THFAlc ^a
ГЖХ – ω , %	99.95	99.95	99.97	99.46
ФП – N , %	99.94	99.87	99.82	–
анализ продуктов сгорания на CO ₂ - ω , %	–	99.98	99.97	–

^a Из-за стеклования образца не удалось получить данные о чистоте методом фракционного плавления.

2-Метилфуран

Теплоемкость, $C_{p,m}/(\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1})$, 2-метилфурана (2-MeF) измеряли в диапазоне температур 8 – 353 К (Рисунок 1). На кривой теплоемкости был обнаружен фазовый переход – плавление ($T_{\text{tp}} = 184.36 \pm 0.02$ К, $\Delta_{fus} H_m^0 = 9019 \pm 3$ Дж·моль⁻¹, $\Delta_{fus} S_m^0 = 48.92 \pm 0.02$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹). Воспроизводимость кривой теплоемкости 2-MeF составила 0.03–0.2 %. Образования метастабильной фазы при охлаждении образца 2-MeF, о наличии которой отмечалось в ряде литературных источников, не наблюдалось.

Известны две работы по определению низкотемпературной теплоемкости 2-метилфурана: методом вакуумной адиабатической калориметрии [3] в области 5–310 К и методом ДСК [4] в диапазоне температур 293.15–323.15 К. В работе [3] также были определены характеристики плавления 2-МеF.

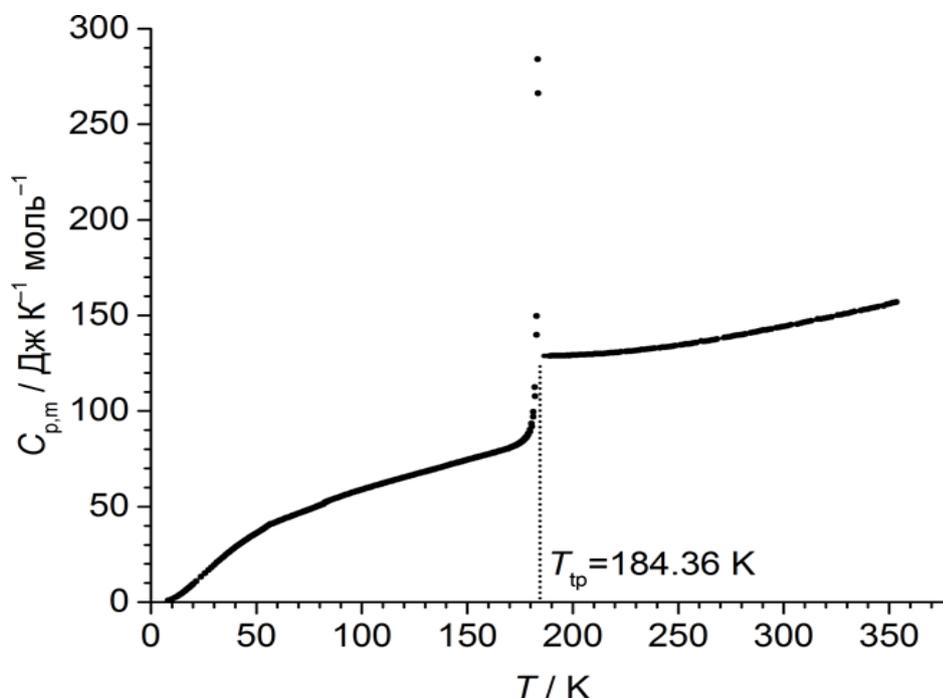


Рисунок 1. Молярная теплоемкость 2-метилфурана.

Сравнение данных по теплоемкости 2-МеF, полученные в настоящей работе и литературе, приведено в Таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические характеристики 2-метилфурана.

$C_{p,m}(298.15) / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$T_{tp} / \text{К}$	$\Delta_{fus}H_m^0(1) / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_{fus}S_m^0(1) / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Чистота	Методика анализа чистоты	Ссылка
143.72±0.14	181.90±0.02	8.552	47.01	99.16 (моль.%)	ФП	[3]
138.3±2.6	–	–	–	99 (масс.%)	сертификат Sigma-Aldrich	[4]
143.78±0.43	184.36±0.02	9.019±0.003	48.92±0.02	99.95±0.02 (масс.%) 99.937±0.003 (моль.%)	ГЖХ ФП	

Расхождения экспериментальных значений теплоемкости и характеристик плавления с полученными в литературе можно объяснить меньшей чистотой образцов 2-МеF, исследованных в этих работах, а также значительной погрешностью метода ДСК.

Расчет термодинамических функций образования в стандартных условиях (Таблица 3) был проведен на основании литературных данных по энтальпии образования 2-метилфурана в конденсированной фазе и стандартной энтальпии испарения [5], а также полученной в настоящей работе стандартной энтропии образования жидкого 2-МеF при 298.15 К и абсолютных энтропий 2-МеF, C(graph), H₂(g) и O₂(g) [6]. Таким образом, в настоящей работе уточнены характеристики плавления 2-МеF.

Таблица 3. Термодинамические функции 2-метилфурана при 298.15 К

ТД функции	2-МеF
$C_{p,m}^0 / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	143.51 ± 0.43
$\Delta_f S_m^0(l) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	-310.7 ± 0.8
$\Delta_f H_m^0(l) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-108.3 ± 1.1 [5]
$\Delta_f G_m^0(l) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-15.7 ± 1.1
$\Delta_{var} H_m^0 / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	31.9 ± 0.5 [5]
$\Delta_{var} S_m / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	107.0 ± 1.7
$\Delta_{com} S_m / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	-12.30
$S_m^0(g) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	307.4 ± 1.8
$\Delta_f S_m^0(g) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	-216.0 ± 1.9
$\Delta_f H_m^0(g) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-76.4 ± 1.2 [5]
$\Delta_f G_m^0(g) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-12.0 ± 1.3

2-Фурфуриламин

Теплоемкость 2-фурфуриламина (2-FAm) измерена в области температур 5–357 К. На кривой теплоемкости обнаружены два перехода: плавление при $T_{tr} = 228.14 \pm 0.04$ К ($\Delta H_{fus} = 13113 \pm 38$ Дж·моль⁻¹; $\Delta S_{fus} = 57.47 \pm 0.46$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹) и энантиотропный твердофазный переход при $T_{tr} = 180.6 \pm 0.1$ К ($\Delta H_{tr} = 482 \pm 45$ Дж·моль⁻¹; $\Delta S_{tr} = 2.72 \pm 0.26$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹) (Рисунок 2). Образование метастабильной фазы при охлаждении 2-FAm не наблюдалось. Энантиотропный твердофазный переход хорошо воспроизводился. В области перехода (173–195 К) было проделано четыре независимых прохода с различными «шагами» по температуре и по вводимому в каждой экспериментальной точке количеству тепла.

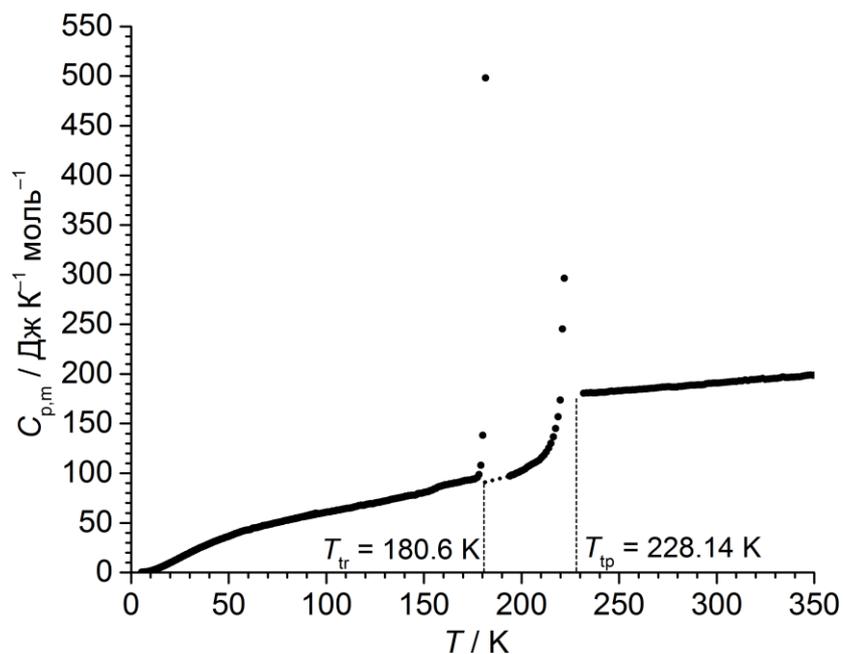


Рисунок 2. Экспериментальная кривая теплоёмкости 2-фурфуриламина

Твердофазные переходы обычно вызваны молекулярными и внутримолекулярными движениями в молекулярной кристаллической решетке. Мы попытались на основании полученных калориметрических данных интерпретировать твердофазный переход 2-FAm в терминах концепции «порядок–беспорядок» [3]. Этот подход широко использовался Веструмом, Маккалоу [3] и В.П. Колесовым [7] при изучении ориентационного и конформационного беспорядка в некоторых молекулярных кристаллах. В рамках этой концепции небольшое значение энтропии перехода ($\Delta_{tr}S = 2.72 \pm 0.26$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) указывает на довольно незначительную степень беспорядка в кристалле до твердофазного перехода, что также подтверждается небольшим скачком теплоемкости ($\Delta C_{p,m}^0 = -7.08 \pm 0.02$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при температуре перехода. Отношение $\frac{\Delta_{tr}S}{\Delta_{fus}S} = 0.05$, что значительно меньше единицы. Такая величина характерна для неупорядоченных по оси кристаллов [7], т.е. обнаруженный твердофазный переход вызывается нарушением ориентации относительно одной из молекулярных осей, а именно началом осевого «вращения» вокруг С–С связи при температуре перехода. Этот вывод подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа [8].

2-Фурфуриламин характеризуется низкой способностью горения и высокой способностью подавления детонации. Это потребовало определенного подбора условий сгорания, чтобы добиться полноты сгорания образца. Результаты определения энергии сгорания, $\Delta_c U_m^{\circ}(l)$, энтальпий сгорания, $\Delta_c H_m^{\circ}(l)$, и образования, $\Delta_f H_m^{\circ}(l)$, при 298.15 К приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Стандартные молярные энергия, $\Delta_c U_m^{\circ}(l)$, и энтальпия, $\Delta_c H_m^{\circ}(l)$, сгорания и энтальпия образования в жидком состоянии, $\Delta_f H_m^{\circ}(l)$, 2-фурфуриламина при 298.15 К

$\Delta_c U_m^{\circ}(l) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_c H_m^{\circ}(l) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_f H_m^{\circ}(l) / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
-2860.7 ± 3.1	-2862.5 ± 8.6	-105.4 ± 8.6

Термодинамические функции образования в стандартных условиях 2-фурфуриламина в конденсированном состоянии (Таблица 5) рассчитаны с использованием полученных данных для 2-фурфуриламина и абсолютных энтропий $S(\text{graph})$, $N_2(g)$, $H_2(g)$ и $O_2(g)$ [6]. Все термодинамические данные для 2-фурфуриламина получены впервые.

Таблица 5. Термодинамические функции образования 2-фурфуриламина при 298.15 К

ТД функции	2-FAm
$C_{p,m}^{\circ} / \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$	191.15 ± 0.57
$S_m^{\circ}(l) / \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$	230.8 ± 2.9
$\Delta_f S_m^{\circ}(l) / \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$	-453.6 ± 2.9
$\Delta_f H_m^{\circ}(l) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-105.4 ± 8.6
$\Delta_f G_m^{\circ}(l) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	29.8 ± 3.5

На основании экспериментальной величины энтальпии образования 2-фурфуриламина при 298.15 К рассчитан групповой вклад $\Delta_f H_m^{\circ}(l)$ на группу $(C - (H)_2(N)(C_d)) = -82.9 \pm 6.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, отсутствующий в аддитивной схеме Бенсона [9]. Определение этой величины позволяет прогнозировать энтальпии образования соединений, содержащих эту группу.

Использование полученного в работе экспериментального значения энтальпии образования позволило квантово-химическим методом подтвердить димеризацию 2-фурфуриламина в газовой фазе и оценить степень димеризации.

2-Тетрагидрофурфурол

Теплоемкость 2-тетрагидрофурфуrolа (2-ТНФАlc) измеряли в диапазоне температур 6–350 К. Вне зависимости от скорости охлаждения образец стекловался; образец охлаждали от комнатной температуры до температуры жидкого азота со скоростью $\sim(5-8)\cdot 10^{-3}$ К \cdot с $^{-1}$ и со скоростью $\sim(1-4)\cdot 10^{-3}$ К \cdot с $^{-1}$. На кривой теплоемкости был обнаружен *G*-переход (Рисунок 3). Воспроизводимость экспериментальных точек кривой теплоемкости 2-ТНФАlc составляла 0.03–0.4%. Добиться кристаллизации образца не удалось.

G-Переход происходил в интервале температур 112–152 К и сопровождался скачком теплоемкости $\Delta C_{p,m} = 75.86 \pm 0.15$ Дж \cdot К $^{-1}\cdot$ моль $^{-1}$. Температура перехода найдена графически, как пересечение кривых энтропии до *G*-перехода и после, и равна $T_g = 134$ К.

В литературе единственное значение теплоемкости этого соединения получено в работе [10] при изучении молярных теплоемкостей растворов в H₂O и D₂O некоторых веществ при температуре 298.15 К, и равно 190 Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$; отличие от полученной нами величины (195.4 \pm 0.6 Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$) составляет 2.9 %. Определение низкотемпературной теплоемкости 2-тетрагидрофурфуrolа в широкой области температур, проведены в настоящей работе впервые. Поскольку кристаллический 2-ТНФАlc получить не удалось, мы рассчитали остаточную энтропию – разницу между метастабильным состоянием (стеклом) и кристаллическим состоянием этого соединения при температуре близкой к абсолютному нулю. Она составила 0.08 Дж \cdot К $^{-1}$ моль $^{-1}$.

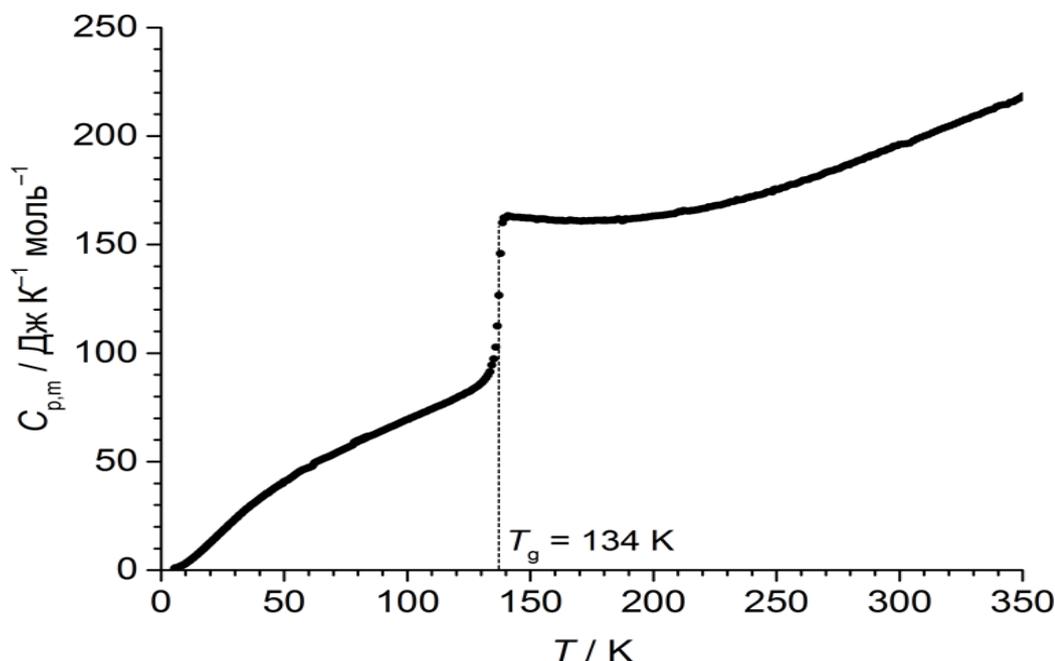


Рисунок 3. Экспериментальная кривая теплоёмкости 2-тетрагидрофуруола

Таблица 6. Термодинамические функции 2-тетрагидрофуруола при 298.15 K

ТД функции	2-ТНФАлс
$C_{p,m}^0 / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	195.41±0.59
$S_m^0(l) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	227.1±3.0
$\Delta_f S_m^0(l) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	-660.1± 5.0
$\Delta_f H_m^0(l) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-435.3 ±1.3 [11]
$\Delta_f G_m^0(l) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-238.5± 2.0
$\Delta_{var} H_m^0 / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	57.4± 0.3 [11]
$\Delta_{var} S_m^0 / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	133.7±5.0 [11]
$S_m^0(g) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	360.8±2.9
$\Delta_f S_m^0(g) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	-526.4±5.0
$\Delta_f H_m^0(g) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-377.9 ± 1.3 [11]
$\Delta_f G_m^0(g) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-220.95 ± 2.0

Предположив, что $S(0) = S_{\text{остат}}$, мы оценили энтропию, при 298.15 K, используя полученные данные теплоемкости стекла и переохлажденной жидкости, т.к. энтропия, являясь функцией состояния системы, не зависит от

пути, каким система пришла в это состояние. Затем оценили энтропию образования 2-ТНФАс. Используя литературные данные работы [11], рассчитали термодинамические функции 2-тетрагидрофурурола в конденсированном и газообразном состояниях (Таблица 6).

2-Метилтетрагидрофуран

Теплоемкость 2-метилтетрагидрофурана (2-МеТНФ) измерена в области температур 7 – 354 К (Рисунок 4). На кривой теплоемкости обнаружены и изучены: G -переход ($T_g = 90$ К) и плавление ($T_{tp} = 137.20 \pm 0.03$ К, $\Delta_{fus}H_m^0 = 6.20 \pm 0.24$ кДж·моль⁻¹, $\Delta_{fus}S_m^0 = 45.2 \pm 1.7$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹).

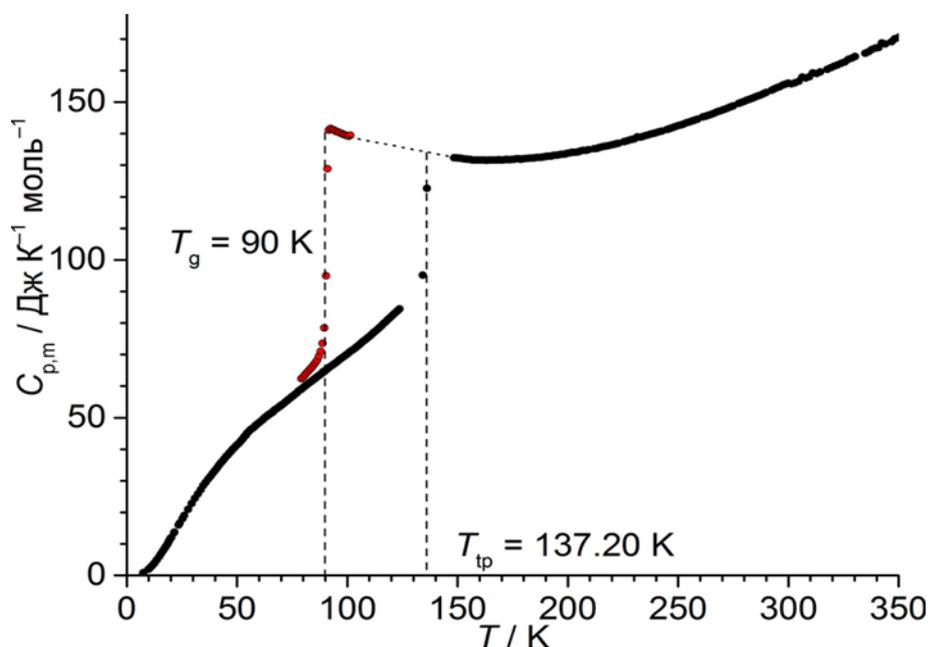


Рисунок 4. Значение молярной теплоёмкости 2-метилтетрагидрофурана (T_g – температура стеклования; T_{tp} – температура тройной точки)

Образец 2-МеТНФ легко стеклуется при охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого азота со скоростью $\sim(5-8) \cdot 10^{-3}$ К·с⁻¹. Уменьшением скорости охлаждения до $\sim(1-4) \cdot 10^{-3}$ К·с⁻¹ добиться кристаллизации образца 2-МеТНФ не удалось. Обе кривые переохлажденной жидкости совпали в пределах погрешности определения. Теплоемкость вещества в стеклообразном состоянии измеряли в области температур 79.19–100.95 К. G -переход происходил в интервале температур 87–93 К и сопровождался скачком теплоемкости $\Delta C_{p,m} = 71.38 \pm 0.14$ Дж К⁻¹ моль⁻¹. Температура перехода найдена как пересечение кривых энтропии до G -

перехода и после. Получить образец в кристаллическом состоянии удалось при выдерживании его в течение ~ 7 суток при температуре ниже температуры плавления на 10–12 град. При этом наблюдается выделение тепла, сопровождающееся ростом температуры со средней скоростью $0.001 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, и снижается теплоемкость. Кристаллизацию проводили несколько раз, кривая теплоемкости хорошо воспроизводилась с точностью 0.05–0.15 %.

На Рисунке 5 сопоставлены участки температурной зависимости теплоемкости 2-МеТНФ, полученные в настоящей работе и имеющиеся в литературе (данные ДСК) для данного диапазона температур. В Таблице 7 приведены литературные и полученные в настоящей работе значения теплоемкости при 298.15 К. Расхождения составляют 1–2 %.

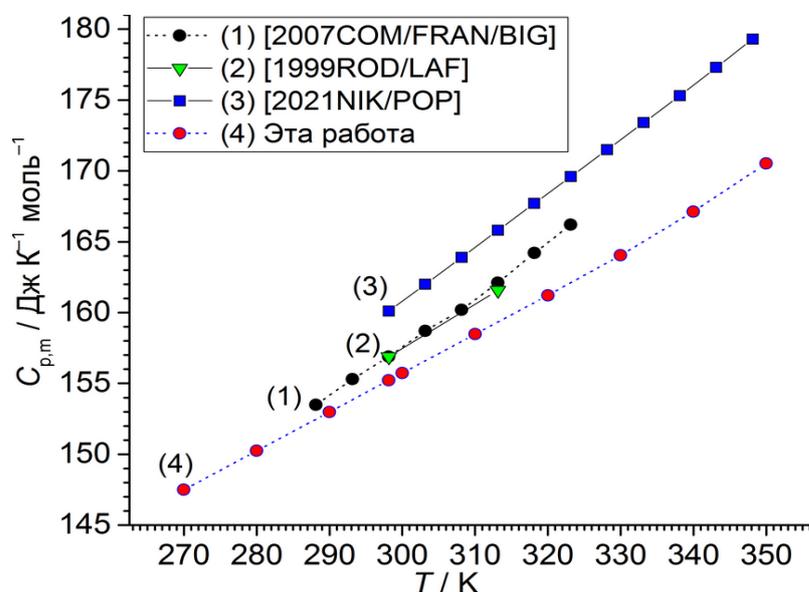


Рисунок 5. Молярная теплоёмкость 2-метилтетрагидрофурана в интервале 285–355 К.

Таким образом, температурная зависимость теплоемкости 2-МеТНФ, полученная в данной работе, значительно отличается от известных ранее зависимостей, что мы связываем с более высокой чистотой исследованного нами образца и более высокой точностью метода адиабатической калориметрии по сравнению с методом ДСК.

Таблица 7. Сравнение молярной теплоёмкости 2-метилтетрагидрофурана при 298.15 К

$C_{p,m}(298.15)/$ Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	Источник	Метод очистки	Чистота	Метод анализа чистоты	Метод
156.9±0.2 [12]	Aldrich	Без доп. очистки	>99 %	Сертиф. Aldrich	ДСК
157.0±0.2 [13]	Aldrich	Без доп. очистки	>99 %	Сертиф. Aldrich	ДСК
156.89 [14]	Fluka	Без доп. очистки	>99 %	Сертиф. Fluka	ДСК
160±3 [15]	Sigma- Aldrich	Без доп. очистки	>99 %	Сертиф. Sigma- Aldrich	ДСК
155.23±0.31 данная работа	ТСИ Companу	Дополнит. очистка	99.95±0.02 (масс. %) 99.88±0.01 (мольн. %)	ГЖХ, фракц. плавл.	АК

В настоящей работе определены функции фазовых переходов 2-МеТНФ и значительно уточнены их температуры. Сравнение характеристик фазовых переходов, полученных в настоящей работе с данными, имеющимися в литературе приведено в Таблице 8.

Таблица 8. Сравнение характеристик фазовых переходов 2-МеТНФ

$T_g / \text{К}$	$\Delta C_{p,m}(T_{gl}) /$ Дж К · моль	$T_{tp} / \text{К}$	$\Delta_{fus} H_m^0 /$ кДж моль	$\Delta_{fus} S_m^0 /$ Дж К · моль	Чистота	Метод изучения
91±1	97±5	–	–	–	–	ДТА [14]
–	–	135.95 (T _m) [16]	–	–	–	–
90	71.38±0.14	137.20±0.03(T _{tp})	6.2±0.2	45.2±1.7	99.95±0.02 (масс. %) ^a 99.87±0.01(моль. %) ^b	АК, данная работа

^a Данные ГЖХ-анализа. ^b Данные фракционного плавления.

2-Метилтетрагидрофуран легковоспламеняющаяся летучая жидкость, которая легко полимеризуется, а также легко образует взрывоопасные пероксиды при контакте с кислородом. Поэтому проведение опытов по калориметрии сгорания потребовало проведения всех подготовительных операций в атмосфере сухого аргона, а также тщательного подбора условий сгорания, чтобы добиться полноты сгорания образца. На основании результатов определения энергии сгорания из пяти удачных опытов найдена энергия и

энтальпия сгорания 2-МеТНФ, а также энтальпия образования вещества в жидкой фазе (Таблица 9).

Таблица 9. Стандартные молярные энергия, $\Delta_c U_m^o(l)$, и энтальпия, $\Delta_c H_m^o(l)$, сгорания и энтальпия образования в жидком состоянии, $\Delta_f H_m^o(l)$, 2-метилтетрагидрофурана при 298.15 К

$\Delta_c U_m^o(l) / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_c H_m^o(l) / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_f H_m^o(l) / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
-3135.8 ± 1.9	-3140.8 ± 1.9	-255.9 ± 2.0

В таблице 10 представлены термодинамические функции образования 2-МеТНФ в конденсированном и газовом состояниях при 298.15 К. Эти данные, за исключением энтальпии испарения и давления пара, получены впервые.

Таблица 10. Термодинамические функции 2-МеТНФ при 298.15 К

ТД функции	2-МеТНФ
$C_{p,m}^o / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	155.23 ± 0.47
$\Delta_f S_m^o(l) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	-541.2 ± 2.9
$\Delta_f H_m^o(l) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-255.9 ± 2.0
$\Delta_f G_m^o(l) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-94.5 ± 6.1
$\Delta_{var} H_m^o / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	33.63 ± 0.05 [17]
$\Delta_{var} S_m / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	112.80 ± 0.17
$\Delta_{com} S_m / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	-17.15
$S_m^o(g) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	339.1 ± 2.9
$\Delta_f S_m^o(g) / \frac{\text{Дж}}{\text{К}\cdot\text{моль}}$	-445.5 ± 2.9
$\Delta_f H_m^o(g) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-222.3 ± 2.0
$\Delta_f G_m^o(g) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-89.4 ± 6.1

Используя полученное в работе экспериментальное значение энтропии 2-МеТНФ и данные квантово-химического моделирования, были выяснены причины расхождения между интерпретациями псевдовращения пятичленного кольца 2-метилтетрагидрофурана, которые имеются в литературе.

В **заключении** были подведены итоги проделанной работы, на основе полученных данных определены энергии Гиббса четырех исследованных гетероциклических соединений (Таблица 11), которые позволяют судить о термодинамической стабильности соединений в широком температурном

интервале, что важно при разработке новых и оптимизации существующих технологий производства, где задействованы данные соединения. Как видно из таблицы, термодинамическая стабильность изученных соединений уменьшается в ряду: 2-THFAlc > 2-MeTHF > 2-MeF > 2-FAm.

Таблица 11. Сравнение термодинамической стабильности исследованных соединений

Соединение	$\Delta_f G_m^0(1, 298.15) / \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
2-FAm	29.8 ± 3.5
2-MeF	-15.7 ± 1.1
2-MeTHF	-94.5 ± 6.1
2-THFAlc	-238.5 ± 2.0

Основные результаты и выводы

- 1) Получены данные по низкотемпературным теплоемкостям в области температур 5–350 К, стандартным функциям образования ($\Delta_f H_m^0$, $\Delta_f S_m^0$, $\Delta_f G_m^0$) при 298.15 К, энтальпиям, энтропиям, температурам фазовых превращений четырех производных 2-метилфурана, 2-фурфуриламина, 2-тетрагидрофурфуrolа и 2-метилтетрагидрофурана, которые легли в основу системы фундаментальных термодинамических данных, необходимых для проведения расчетов и анализа химических процессов с участием этих соединений.
- 2) Определен характер внутримолекулярного вращения в твердой фазе 2-фурфуриламина на основании калориметрического исследования теплоемкости.
- 3) Рассчитан групповой вклад $(C - (H)_2(N)(C_d))$ в энтальпию образования, $\Delta_f H_m^0(l)$, отсутствующий в аддитивной схеме Бенсона, что позволит прогнозировать энтальпии образования целого ряда соединений, содержащих эту группу.

Список литературы

1. Prohaska T. et al. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* – 2022. – Vol. 94, № 5. – P. 573–600.
2. Mair B.J., Glasgow Jr. A.R., Rossini F.D. Determination of freezing points and amounts of impurity in hydrocarbons from freezing and melting curves. // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1941. – Vol. 26.
3. Westrum E.F., McCullough J.P., M.M. L. *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*. New York, 1963.
4. Jeżak S., Dzida M., Zorębski M. High pressure physicochemical properties of 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran – second generation biofuels // *Fuel*. Elsevier Ltd, 2016. – Vol. 184. – P. 334–343.
5. Ribeiro Da Silva M.A., Amaral L.M. Standard molar enthalpies of formation of some methylfuran derivatives // *J. Therm. Anal. Calorim. Akadémiai Kiadó*, co-published with Springer Science+Business Media B.V., Formerly Kluwer Academic Publishers B.V., 2010. – Vol. 100, № 2. – P. 375–380.
6. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. *Key Values for Thermodynamics* // CODATA. 1989. – Vol. 94, № 1. – P. 93.
7. Kolesov V.P. The order-disorder transitions in some organic crystals // *Thermochim. Acta.* – 1995. – Vol. 266. – P. 129–145.
8. Seidel R.W. et al. In situ cryocrystallization and solid-state structures of furfural and some derivatives // *CrystEngComm*. Royal Society of Chemistry, 2019. – Vol. 21, № 21. – P. 3295–3303.
9. Cohen N., Benson S.W. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods // *Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 93, № 7. – P. 2419–2438.
10. Bonner O.D., Cerutti P.J. The partial molar heat capacities of some solutes in water and deuterium oxide // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. – Vol. 8, № 2. – P. 105–112.
11. Verevkin S.P., Siewert R., Pimerzin A.A. Furfuryl alcohol as a potential liquid organic hydrogen carrier (LOHC): Thermochemical and computational study // *Fuel*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 266.
12. Fujimori H., Oguni M. Correlation index $(T_{g\alpha} - T_{g\beta})/T_{g\alpha}$ and activation energy ratio $\Delta E_{\alpha\beta}/\Delta E_{\alpha}$ as parameters characterizing the structure of liquid and glass // *Solid State Commun.* Pergamon, 1995. – Vol. 94, № 2. – P. 157–162.
13. Rodríguez S. et al. Densities, speeds of sound, and isentropic

compressibilities of a cyclic ether with chlorocyclohexane, or bromocyclohexane at the temperatures 298.15 K and 313.15 K // J. Chem. Thermodyn. Academic Press, 1999. – Vol. 31, № 1. – P. 139–149.

14. Hager S.L., Willard J.E. Heats of reaction of trapped intermediates in γ -irradiated organic glasses and relaxation processes in unirradiated glasses measured by low temperature differential thermal analysis // J. Chem. Phys. American Institute of Physics AIP, 1975. – Vol. 63, № 2. – P. 942–952.
15. Nikitin E.D. et al. Critical temperatures, pressures, heat capacities, and thermal diffusivities of three furanic biofuels // J. Chem. Thermodyn. Academic Press, 2021. – Vol. – 161. P. – 106539.
16. Stephenson R.M., Malanowski S. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds // Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.
17. Lepori L., Matteoli E., Gianni P. Vapor pressure and its temperature dependence of 28 organic compounds: Cyclic amines, cyclic ethers, and cyclic and open chain secondary alcohols // J. Chem. Eng. Data. American Chemical Society, 2017. – Vol. 62, № 1. – P. 194–203.

Список опубликованных по теме диссертации работ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. **D. Yu. Ilin**, S.V. Tarazanov, A.I. Druzhinina, O.V. Dorofeeva, V.A. Lukyanova, S.M. Pimenova, Thermodynamic properties of 2-methylfuran // J. Chem. Thermodyn. – 2021. – Vol. 158. – P. 106447 (JIF: 3.269 WoS).
2. S.V. Tarazanov, V.A. Lukyanova, **D. Yu. Ilin**, O.V. Dorofeeva, A.I. Druzhinina, S.M. Pimenova, Enthalpy of formation of 2-methyltetrahydrofuran: Experimental and computational study // J. Chem. Thermodyn. – 2022. – Vol. 165. – P. 106651 (JIF: 3.269 WoS).
3. **D. Yu. Ilin**, S. V. Tarazanov, V. V. Andreychev, V.A. Lukyanova, A.I. Druzhinina, S.M. Pimenova, O. V. Dorofeeva, Low-temperature heat capacity and pseudorotation in 2-methyltetrahydrofuran // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2022. – Vol. 24. – P. 5437–5447 (JIF: 3.676 WoS).
4. V.A. Lukyanova, S.V. Tarazanov, O.V. Dorofeeva, A.I. Druzhinina, **D. Yu. Ilin**. Enthalpy of formation and hydrogen bonded dimerization of furfurylamine: Experimental and computational study // Thermochemica Acta. – 2023 - Vol. – 725. - P. 179536 (JIF: 3.378 WoS).