Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

ШИПИЛОВА АНАСТАСИЯ СЕРГЕЕВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Князев А.В.

Нижний Новгород 2018 Список основных обозначений

Введение. Актуальность исследования. Цели и задачи работы, научная исследовательской новизна работы, практическая значимость выполненной работы, личный вклад автора, апробация работы, публикации, структура и объем диссертации, соответствие диссертации паспорту специальности, благодарности..... 8 Глава 1. Строение и свойства витаминов группы В (литературный обзор) 1.1. Общие сведения 0 биологически активных веществах, ИХ классификация..... 13 1.2. Витамины группы В: строение и биологическая активность..... 18 1.3. 23 Свойства витаминов группы В..... 1.3.1. Термодинамические свойства..... 23 28 1.3.2. Структурные свойства..... 1.3.3. 33 Термические свойства..... Глава 2. Экспериментальная часть 2.1 Аппаратура и методики экспериментальных измерений 2.1.1. Вакуумная адиабатическая калориметрия: полностью 38 автоматизированная теплофизическая установка (БКТ-3)..... 2.1.2. Калориметрия сгорания: изотермический калориметр В-08 и модифицированный калориметр *B-08MA c* изотермической оболочкой и стационарной бомбой..... 40 2.1.3. *Memod* пьезоэлектрического микровзвешивания: кварцевые 45 микровесы с сублимацией открытого типа..... 2.1.4. Термический анализ: термоанализатор Setaram LABSYS TG-DTA/DSC 1600..... 50 2.1.5. Низкотемпературная рентгенография: Дифрактометр XRD-6000 фирмы Shimadzu и низкотемпературная приставка TTK-450 Anton Paar..... 52

Методы обработки экспериментальных результатов	
Теплоемкость	53
Мультифрактальная обработка низкотемпературной	
теплоемкости	54
Расчет стандартных термодинамических функций	55
Обработка результатов эксперимента по определению	
стандартной энтальпии сгорания и расчет стандартной энтальпии	
образования	56
Расчет стандартных термодинамических функций образования	
веществ	57
Характеристика изученных образцов	58
3. Результаты и их обсуждение	
Витамин B ₂ – рибофлавин	
Теплоемкость	63
Мультифрактальная обработка низкотемпературной	
теплоемкости	65
Стандартные термодинамические функции	66
Энергия и энтальпия сгорания	67
Стандартные термодинамические функции образования	68
Дифференциальная сканирующая калориметрия	69
Витамин В ₃ – никотиновая кислота	
Теплоемкость	71
Мультифрактальная обработка низкотемпературной	
теплоемкости	74
Стандартные термодинамические функции	74
Стандартные термодинамические функции образования	76
Термодинамический анализ реакций с участием никотиновой	
кислоты	76
Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия	78
	Методы обработки экспериментальных результатов Теплоемкость

3.3.	Витамин B ₈ – мио-инозитол	
3.3.1.	Теплоемкость	83
3.3.2.	Мультифрактальная обработка низкотемпературной	
	теплоемкости	87
3.3.3.	Стандартные термодинамические функции	87
3.3.4.	Энергия и энтальпия сгорания	87
3.3.5.	Термодинамический анализ реакций с участием мио-инозитола	90
3.3.6.	Стандартные термодинамические функции образования	90
3.3.7.	Определение энтальпии сублимации с помощью кварцевых	
	микровесов	91
3.3.8.	Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия	93
3.4.	Витамин В ₉ – дигидрат фолиевой кислоты	
3.4.1.	Теплоемкость	97
3.4.2.	Мультифрактальная обработка низкотемпературной	
	теплоемкости	99
3.4.3.	Стандартные термодинамические функции	100
3.4.4.	Энергия и энтальпия сгорания	100
3.4.5.	Стандартные термодинамические функции образования	102
3.4.6.	Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия	103
3.5.	Витамин В ₁₁ – левокарнитин	
3.5.1.	Теплоемкость	107
3.5.2.	Мультифрактальная обработка низкотемпературной	
	теплоемкости	109
3.5.3.	Стандартные термодинамические функции	110
3.5.4.	Энергия и энтальпия сгорания	111
3.5.5.	Стандартные термодинамические функции образования	112
3.5.6.	Определение энтальпии сублимации с помощью кварцевых	
	микровесов	113
3.5.7	Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия	115

3.6.	Витамин B ₁₂ – цианокобаламин	
3.6.1.	Теплоемкость	118
3.6.2.	Мультифрактальная обработка низкотемпературной	
	теплоемкости	120
3.6.3.	Стандартные термодинамические функции	121
3.6.4.	Энергия и энтальпия сгорания	122
3.6.5. Стандартные термодинамические функции образования		
3.6.6.	Дифференциальная сканирующая калориметрия	125
Заклн	очение	126
Выво	цы	132
Списо	ок литературы	133
Прил	ожение	146

Список основных обозначений

Т-температура

р – давление

 $C_{\rm p}^{\rm o}$ – изобарная теплоёмкость (здесь и далее индекс «^о» указывает на то, что

величина относится к стандартному давлению)

*С*_v – изохорная теплоёмкость

 $[H^{o}(T)-H^{o}(0)]$ – изменение энтальпии при нагревании вещества от 0 К до T

 $[S^{o}(T)-S^{o}(0)]$ – изменение энтропии при нагревании вещества от 0 К до T

 $S^{o}(T)$ – абсолютная энтропия вещества при температуре T

S^o(0) – остаточная энтропия при 0 К

 $[G^{o}(T)-H^{o}(0)]$ – изменение функции Гиббса при нагревании вещества от 0 К до T

 ΔT – температурный интервал превращения

 $T_{\rm tr}^{\rm o}$ – температура превращения

 $\Delta_{\rm tr} H^{\rm o} - {\rm crandapthas}$ энтальпия превращения

 $\Delta_{tr}S^{o}$ – стандартная энтропия превращения

*T*_{dec} – температура разложения

 $\Delta_{\rm m} H^{\rm o}$ – стандартная энтальпия плавления

W – энергетический эквивалент калориметра

 $\Delta_{\rm c} U$ – энергия сгорания

- ∆с*Н*^о стандартная энтальпия сгорания
- $\Delta_{\rm f} {\it H}^{\rm o}-$ стандартная энтальпия образования
- $\Delta_{\rm f} {\rm S}^{\rm o}-$ стандартная энтропия образования
- $\Delta_{\rm f}G^{\rm o}$ стандартная функция Гиббса образования
- $\Delta_{\rm r} H^{\rm o}$ энтальпия реакции
- $\Delta_r G^o \varphi$ ункция Гиббса реакции

 $\Delta_{\rm sub} H^{\rm o}-$ стандартная энтальпия сублимации

 $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(\Gamma)$ – стандартная энтальпия образования в газовой фазе

 $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(\Gamma)_{\rm pacy}$ - стандартная энтальпия образования в газовой фазе (расчетная)

 $\theta_{max}- xарактеристическая температура фрактальной модели обработки$

низкотемпературной теплоемкости

 $\theta_{\scriptscriptstyle D}$ – характеристическая температура Дебая

D – фрактальная размерность

Введение

Актуальность темы

Витамины – одни из наиболее важных представителей биологически активных веществ. Большинство витаминов учувствуют в биохимических реакциях в качестве коферментов или их предшественников. Коферменты органические природные соединения, необходимые для осуществления каталитического действия ферментов.

Кроме того, существует ряд веществ, в которых организм человека и животного нуждается, но по выполняемым функциям они ближе к другим пищевым веществам, нежели к витаминам. Их называют витаминоподобными веществами.

Витамины - неотъемлемая часть здорового рациона человека и животных. Они входят в состав большинства современных лекарственных средств, так как снижают последствия их пагубного влияния. Производство функциональных B продуктов питания также не обходится без витаминов. качестве самостоятельного сегмента рынка выступают биологически активные добавки (БАД). Все большее применение витамины находят в косметологии И дерматологии.

Эффективная разработка новых и усовершенствование уже существующих лекарственных препаратов неосуществимо без понимания биохимических процессов в организмах, в подавляющем большинстве которых участвуют витамины. В свою очередь, исследование биохимических реакций тесно связано с изучением физико-химических свойств объектов, участвующих в этих процессах. Эти обстоятельства в значительной степени и определяют интерес к исследованию витаминов.

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы являлось комплексное исследование физикохимических свойств некоторых витаминов группы В, таких как рибофлавин,

8

никотиновая кислота, мио-инозитол, дигидрат фолиевой кислоты, левокарнитин и цианокобаламин.

В задачи исследования входило:

- 1. Калориметрическое определение температурных зависимостей теплоемкости изучаемых витаминов в диапазоне от 6 до 350 К, расчет стандартных термодинамических функций: теплоемкости $C_p^o(T)$, энтальпии $[H^o(T)-H^o(0)]$, энтропии $[S^o(T)-S^o(0)]$ и функции Гиббса $[G^o(T)-H^o(0)]$ в области от 6 до 350 К.
- 2. Установление типа топологии структуру по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости.
- 3. Определение энергии сгорания исследуемых образцов при T = 298.15 К.
- Расчет стандартных термодинамических параметров образования исследуемых соединений в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К, термодинамическое моделирование некоторых процессов с участием исследуемых образцов.
- 5. Определение энтальпии сублимации исследуемых образцов с помощью метода пьезоэлектрического микровзвешивания.
- Изучение термических свойств и особенностей теплового расширения витаминов дифференциальной сканирующей калориметрией и низкотемпературной рентгенографией.

Научная новизна работы

Впервые методами прецизионной калориметрии проведены исследования температурных зависимостей теплоёмкостей шести витаминов группы В в области 6 – 350 К. В указанной области рассчитаны стандартные термодинамические функции: $C_p^o(T)$, $[H^o(T)-H^o(0)]$, $[S^o(T)-S^o(0)]$ и $[G^o(T)-H^o(0)]$ всех исследуемых соединений во всем интервале температур.

В результате мультифрактальной обработки экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости всех изученных соединений получены

значения фрактальной размерности *D*, что позволило сделать некоторые заключения о типе топологии их структуры.

Впервые методом калориметрии сгорания определены стандартные энтальпии сгорания пяти исследуемых соединений при *T* = 298.15 K.

Рассчитаны стандартные термодинамические параметры образования $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}$, $\Delta_{\rm f} S^{\rm o}$, $\Delta_{\rm f} G^{\rm o}$ изучаемых витаминов в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К. Проведен термодинамический анализ некоторых реакций с участием никотиновой кислоты и мио-инозитола.

Методом пьезоэлектрического микровзвешивания определены стандартные энтальпии сублимации мио-инозитола и левокарнитина при *T* = 298.15 K.

Методом терморентгенографии впервые изучены температурные зависимости параметров элементарных ячеек, рассчитаны коэффициенты теплового расширения никотиновой кислоты, мио-инозитола, дигидрата фолиевой кислоты и левокарнитина.

Впервые изучена термическая устойчивость и процессы термораспада рибофлавина и цианокобаламина.

Практическая значимость работы

Диссертационная работа представляет собой комплексное физикохимическое исследование витаминов группы В. Полученные в работе сведения о термодинамических характеристиках изученных соединений представляют собой справочные величины, которые могут быть включены в базы данных по термодинамическим свойствам и впоследствии использованы при создании научно-технической базы для разработки и производства биологически активных веществ, а также для моделирования различных процессов, протекающих в живых организмах с их участием. Данные результаты интересны и с точки зрения фундаментальной науки, поэтому будут включены в соответствующие базы данных и справочные издания по органической химии и химической термодинамике.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Личный вклад автора

Диссертантом выполнен анализ литературных данных, планирование и основного объема описанных диссертационной выполнение В работе полученных результатов экспериментальных исследований, анализ И ИХ интерпретация, подготовка и оформление научных публикаций в виде статей и тезисов докладов.

Апробация работы

Основные работы результаты докладывались обсуждались И на международных (12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry PHYSICAL CHEMISTRY (Belgrade, Serbia, 2014), XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015) (Nizhni Novdorod, 2015), VIII World Avocado Congress 2015 (Lima, Peru 2015), 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry PHYSICAL CHEMISTRY (Belgrade, Serbia, 2016), XV Russian and International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC-2016) (St. Petersburg, 2016), XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (Novosibirsk, 2017), всероссийских (Девятнадцатая всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2016)), а также различных региональных конференциях.

За научные достижения, выполненные в рамках данной дисеертационной работы, автору были присуждены следующие стипендии: стипендия Правительства Российской Федерации, стипендия Президента Российской Федерации, стипендия президента Российской Федерации, стипендия имени академика Г.А. Разуваева, Специальная стипендия Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского «Научная смена», стипендия «Аналит- Shimadzu».

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано **13** научных работ. Шесть статей, из которых **пять** в научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых базами данных *Web of Science* и *Scopus* (Thermochimica Acta, Journal of Chemical Thermodynamics). А также 7 тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 158 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 122 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов и приложения. В работе содержится 39 рисунков и 40 таблиц.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа по своей цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых п.11 И «Физико-химические основы переходов») процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. А.В. Князеву, д.х.н. Н.Н. Смирновой, к.х.н. Е.Н. Буланову, М.И. Лелету, В.Н. Лариной, а также аспирантам кафедры химии твердого тела химического факультета за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

Работа выполнена в сотрудничестве с Научно-исследовательским институтом химии, Университетом Ростока (Германия) и при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№16-03-00288, тема «Структурные и физико-химические исследования витаминов и гормонов») и фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа У.М.Н.И.К).

Глава 1. Строение и свойства витаминов группы В (литературный обзор)

1.1. Общие сведения о биологически активных веществах, их классификация

Биологически активные вещества (БАВ) – это группы соединений, которые имеют определенную специфическую активность и выполняют каталитическую (витамины), энергетическую (углеводы), пластичную (липиды), регуляторную (гормоны) и иные функции в организме в силу своих физико-химических свойств.

БАВ обладают высокой физиологической активностью при малых концентрациях по отношению к определённым группам организмов или их клеткам — человеку, растениям, животным, грибам. Единицей биологической активности химического соединения является минимальное количество данного соединения способное подавлять или ускорять развитие клеток и тканей в питательной среде. Понятие «биологическая активность» может отражать взаимодействие вещества с организмом и отклик организма на воздействие данного вещества, например, успокоительный эффект (от элзепама), снижение температуры тела (от парацетамола), уничтожение сорняков (гербицидами) и т.д. К настоящему времени существует широкий спектр биологически активных веществ, применяющихся человечеством ежедневно, которые могут быть получены как из природных объектов, так и химически синтезированы.

Природные биологические вещества, образующиеся в процессе жизнедеятельности организмов и выделяющиеся в окружающую среду, называются экзогенными, а вещества, накапливающиеся в организме – эндогенными [1]. В табл. 1.1 представлена классификация БАВ.

Эндогенные БАВ

К эндогенным биологически активным веществам относят белки, жиры, углеводы, ферменты, витамины, гормоны, красители.

13

БАВ						
		Эндогенные			Экзог	енные
Белки	Липиды	Ферменты	Витамины	Углеводы	Фитонциды	Антибиотики
Простые	Простые	Оксидоредуктазы;	По расворимости:	Моносахариды;	Бактерицидные;	Цефалоспорины;
(коллаген, кератин и	(Жирные	Трансферазы;	Водорастворимые;	Олигосахариды;	Фунгицидные; Протистоцидные	Макролиды; Аминогликозиды;
<i>dp.)</i> ;	кислоты, в и	Гидролазы;	Жирорастворимые.	Полисахариды	1	Тетрациклины;
Сложные	<i>dp.)</i> ;	Лиазы;	По			Фторхинолоны и лр
(Металлопротеины,	Сложные	Изомеразы;	физиологическому			
хромопротеины,	(Фосфолипиды,	Лигазы	<i>признаку</i> : группы А;			
фосфопротеины и др.)	гликолипиды,		B; C; D; E; K; P			
	диглицериды и					
	<i>др.)</i>					

Таблица 1.1 Классификация биологически активных веществ.

Белки

Белки – высокомолекулярные природные полимеры, состоящие ИЗ аминокислот и соединенные пептидной связью. Белки реализуют важнейшие биологические функции в жизнедеятельности организмов. По функциям, которые они выполняют, белки делят на структурные, каталитические, транспортные, регуляторные, защитные, рецепторные, сократительные, запасные и токсические. Структурные белки образуют внутриклеточные и внеклеточные структуры, а также стабилизируют клеточные мембраны. К данному типу белков относят коллаген, эластин и кератины, являющиеся основой роговых производных эпидермиса кожи. Каталитически активные белки ускоряют химические реакции, протекающие в живых организмах. Защитные белки формируют защитную систему организма. К такому типу белков относят, например, фибриноген, препятствующий потере крови организмом посредством ее свертывания. Запасные белки представляют собой резервный источник материала для развивающихся клеток. Токсические - вырабатываются организмом для защиты от потенциальных врагов, встречаются в ядах скорпионов, змей, семенах растений [2].

Липиды

Липиды – обширная группа веществ, обладающая схожими физикохимическими свойствами. Их общий признак – наличие в молекуле сложноэфирных группировок и длинноцепочечных углеводородных радикалов. Липиды подразделяют на простые (жиры) и сложные (жироподобные вещества).

энергетическим Жиры являются материалом, запасным выполняют теплорегуляционные и защитные функции, защищая внутренние органы от повреждений. По химической природе они представляют собой смесь сложных эфиров трехатомного спирта глицерина и высокомолекулярных жирных кислот. К сложным липидам относят фосфолипиды, воски, стероиды и пигменты. Стероиды жироподобные вещества, которых В основе лежит полициклическая углеводородная структура. Среди стероидов встречаются витамины, гормоны, сердечные гликозиды и другие вещества. Воски – жироподобные вещества,

представляющие собой смесь сложных эфиров, образованных высокомолекулярными жирными кислотами и высокомолекулярными одноатомными спиртами жирного ряда [2].

Углеводы

Углеводы – важные представители природных растений, образующиеся в пластидах в процессе фотосинтеза под действием солнечного света из углекислого газа, воды и минеральных солей. Функции углеводов в организме многообразны. Рассмотрим некоторые из них.

Основной функцией углеводов является запасание питательных веществ, а также способность служить энергетическим материалом клетки (крахмал, гликоген). Некоторые углеводы выполняют структурные функции, например, целлюлоза, другие же являются основным компонентом межклеточного вещества соединительной ткани. Углеводы выполняют пластические функции, защитные и регуляторные функции. Кроме того, они могут выполнять роль рецепторов, находясь на внешней стороне клеток [2].

Ферменты

Ферменты являются биологическими катализаторами белковой природы, которые образуются и функционируют в любой живой клетке, обеспечивая высокую скорость протекания биохимических процессов. Каждая клетка обладает собственным генетически заданным набором ферментов, которые строго упорядочены. Ферменты, катализирующие в клетках различные метаболические процессы, локализуются в соответствующих внутриклеточных структурах, образуя ферментные системы. В каждой ферментной системе имеется фермент, выполняющий регуляторные функции, т.е. изменяющий свою каталитическую активность в зависимости от условий существования живого организма [2].

Витамины

Витамины – низкомолекулярные органические соединения, обладающие высокой биологической активностью и необходимые живому организму в малых количествах. Эти вещества объединены в одну группу исключительно по физиологическому признаку, так как их химическая природа различна. Витамины выполняют каталитические и регуляторные функции и являются коферментами или их предшественниками во многих ферментативных реакциях [2].

Только растения и микроорганизмы обладают способностью к биосинтезу витаминов. Организм человека и животного либо не способен синтезировать витамины самостоятельно, либо он синтезирует их в слишком малых количествах.

Экзогенные БАВ

К экзогенным БАВ относят:

- фитонциды органические растения, выделяемые высшими растениями, вызывающие гибель патогенных микроорганизмов;
- антибиотики органические вещества, являющиеся продуктами жизнедеятельности микроорганизмов и подавляющие другие виды микроорганизмов [1].

1.2. Витамины группы В: строение и биологическая активность

Витамины разделяют по признаку их растворимости на две группы: водорастворимые и жирорастворимые.

Водорастворимые витамины быстро разрушаются, и поэтому их запас в организме должно постоянно восполняться. Их избыточное количество выводится из организма. К водорастворимым витаминам относят витамины групп В, С, Р; к жирорастворимым – A, D, E, K.

Витамины группы В – самая обширная группа витаминов, включающая в себя 8 соединений (В₁, В₂, В₃, В₅, В₆, В₇, В₉ и В₁₂). Кроме того, в эту группу также входят вещества, объединенные с витаминами по физиологическому признаку, но способные, в отличие от них, либо накапливаться в организме, либо синтезироваться им самим. Их называют витаминоподобными соединениями (В₄, В₈, В₁₀, В₁₁, В₁₃, В₁₄, В₁₅). Основное их отличие от витаминов состоит в том, что недостаток витаминоподобных веществ не приводит К патологическим изменениям организма, как это происходит при авитаминозе. В табл. 1.2 представлены витамины и витаминоподобные вещества группы В и их основные биологические функции. Список витаминоподобных соединений постоянно растет. Это связано с тем, что особенности процессов, происходящих в живых организмах, до конца не изучены, и, чем глубже современная наука может исследовать данные процессы, тем больше она узнает о существовании веществ, без которых нормальная жизнедеятельность живого организма невозможна [3].

Буквенное обозначение/ Название	Брутто-формула/ Структура	Биологические функции	
D	C ₁₂ H ₁₇ ClN ₄ OS	Тиамин в форме фосфатных эфиров	
B_1	NH ₂	участвует во многих ферментативных	
Тиамин	N N S	реакциях, реакциях синтеза	
	H ₃ C N H ₃ C	ацетилхолина, принимает участие в	
	он	кроветворении [4–5].	

Таблица 1.2 Витамины и витаминоподобные вещества группы В



Входя в состав флавиновых коферментов флавинмононуклеотида и флавинадениндинуклеотида, принимает участие в работе главного метаболического пути клетки [6–7], является промежуточным переносчиком электронов и протонов в дыхательной цепи, участник реакций окисления жирных кислот.

коферментов Вхоля в состав никотинамидадениндинуклеотида И никотинамидадениндинуклеотидфосф ата, учувствует в реакциях окисления глюкозы, аминокислот, жирных кислот и других соединений [8], субстрат ДНК-лигазной реакции при синтезе и репарации ДНК и синтезе АДФ-рибозы, донор водорода при синтезе жирных кислот, стероидных гормонов и других соединений [9].

Является составной частью фосфолипидов, транспортирует метильные группы в реакции метилирования различных соединений в организме, учувствует в биосинтезе различных аминокислот, в том числе метионина [10].

Коферментные формы и производные пантотеновой кислоты участвуют в ключевых реакциях метаболизма, а также поддерживают рост бифидобактерий - важного компонента биоценоза кишечника [11].

Буквенное			
обозначение/	Структура	Биологические функции	
Название			
В ₆ Пиридоксин	$C_8H_{11}NO_3$	Принимает участие в регуляции белкового, липидного и углеводного обмена, биосинтезе гема, гормонов щитовидной железы и других БАВ, участвует в процессе активного транспорта некоторых аминокислот через клеточные мембраны [12].	
В ₇ Биотин	HN + H + COOH	Входя в состав ферментов в качестве кофактора катализирует реакции карбоксилирования, монодекарбоксилирования многоосновных кислот, участвуя тем самым в биосинтезе аминокислот, липидов, нуклеиновых кислот и других соединений [10].	
В ₈ Инозитол	$C_{6}H_{12}O_{6}$	Витамин и его метаболические продукты влияют на рост и развитие организма [13], способствует синтезу белковых молекул; участвует в работе транспортных систем клетки, стимулирует размножение полезных микроорганизмов, регулирует газообмен в кожных покровах.	
В9 Фолиевая кислота	$C_{19}H_{19}N_7O_6$	В виде коферментов фолиевая кислота выполняет каталитические функции реакций переноса фрагментов при синтезе пуринов, тимина, метионина и других метаболитов в процессе обмена веществ[10], принимает участие в кровотворении, синтезе ДНК [14].	

Таблица 1.2 продолжение

Буквенное		
обозначение/	Структура	Биологические функции
Название		
В ₁₀ Парааминобензой ная кислота	$C_7H_7NO_2$ COOH \downarrow	Необходима для синтеза витаминов группы фолиевой кислоты, в состав которых она входит, активный ростовой фактор микроорганизмов, высших растений и водорослей, регулирует пигментацию волос млекопитающих [10].
В ₁₁ Левокарнитин	$C_7H_{15}NO_3$ H_3C H_3C H_3C H_3C CH_3 OH COO^- H_3C	Одной из основных функций левокарнитина является его способность транспортировать жирные кислоты в клетки [15], принимает участие в формировании и развитие плода, его вегетативной нервной системы, спинного и головного мозга, способствует выведению токсинов.
В ₁₂ Цианокобаламин	$\begin{array}{c} C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P\\ \\ +_{2N} +_{9C} +_{9C}$	Принимает участие в осуществлении биокаталитических реакций, синтезе ДНК [16], обеспечивающих кроветворную функцию, регенерацию нервных волокон, обладает эффективным липотропным действием, поддерживает в восстановленном состоянии сульфгидрильную группу коэнзима А [10].
В ₁₃ Оротовая кислота	$C_5H_4N_2O_4$	Учувствует в образовании фосфолипидов, необходим для биосинтеза нуклеиновых кислот, кроветворения; увеличивает скорость

Таблица 1.2 продолжение

Таблица 1.2 продолжение

		синтеза белковых молекул;
		промежуточное звено при синтезе
		пиримидина [17].
		Катализирует реакции
		свободнорадикального окисления,
	$C_{\rm L}H_{\rm c}N_{\rm c}O_{\rm c}$	ростовой фактор для клеток тела,
		регулирует процессы регенерации,
B_{14}	HOLOH	принимает участие в окислительно-
Метоксантин		восстановительных реакциях, в
	HONNO	качестве кофермента флавинредуктазы
	ö ö	способствует нормализации
		функционирования эритроцитов
		крови.
		Активирует кислородный обмен в
B ₁₅	$C_{10}H_{19}NO_8$ OH OH O CH2	различных тканях организма, способна
Пангамовая но	быть донором метильных групп в	
кислота	O OH OH	реакциях метилирования, обладает
		липотропным действием [10].

Каждый из витаминов выполняет определенный набор функций в организме, однако все витамины группы В объединяет их способность учувствовать в работе биокатализаторов в качестве коферментов.

1.3. Свойства витаминов группы В

Изучение витаминов, их участие в обмене веществ, в ферментативных реакциях, в процессе размножения и роста живого организма, применение в медицине и питании проводится повсеместно, и результаты этих исследований представлены в обзорных монографиях, относящихся к биохимии, молекулярной биологии, медицине. В области же химического изучения витаминов и их физикохимических свойств информации очень мало, а существующая разрозненна.

1.3.1. Термодинамические свойства

В литературе имеется незначительное количество данных о термодинамических свойствах витаминов группы В. В табл. 1.3 представлены изученные ранее термодинамические характеристики витаминов, взятые из базы данных NIST и других литературных источников.

Таблица 1.3 Значения абсолютной энтропии, теплоемкости и стандартных термодинамических функций образования витаминов и витаминоподобных соединений группы В при T = 298.15 К

Coorrespondence	$C_{ m p}^{ m o}$,	S ^o ,	$\Delta_{\mathrm{f}} H^{\mathrm{o}},$	$\Delta_{\rm f}G^{\rm o}(298),$
Соединение	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль	кДж•моль
Тиамин (B ₁)	_	_	_	_
Рибофлавин (В2)	-	-	—	—
Никотиновая к-та (В3)	141.2 ± 5.5 [27]	-	-345.0 ± 0.84 [22]	—
Холин (В ₄)	—	_	—	_
Пантотеновая к-та (В5)	-	-	—	—
Пиридоксин (В ₆)	244.46	271.77 [29]	—	—
Биотин (В7)	_	_	—	_
Инозитол (В ₈)	218.31 [30]	_	—	_
Фолиевая к- та (В ₉)	_	_	—	_
Пара-аминобензойная к-та (В10)	187.4 [31]	_	-410.0 ± 1.7 [32]	_
Левокарнитин (В11)	—	_	_	—

Coorrespondence	$C_{\mathrm{p}}^{\mathrm{o}}$,	S ^o ,	$\Delta_{\mathrm{f}}H^{\mathrm{o}},$	$\Delta_{\mathrm{f}}G^{\mathrm{o}}$,
Соединение	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж•моль	кДж•моль
Цианокобаламин (B ₁₂)	-	-	_	_
Оротовая к-та (В ₁₃)	_	_	_	_
Метоксантин (В ₁₄)	_	_	_	_
Пангамовая к-та (В ₁₅)	_	_	—	_

Таблица 1.3 продолжение

Как видно из таблицы, о термодинамических свойствах никотиновой и парааминобензойной кислот известно больше, чем для остальных витаминов. Это связано с тем, что они представляют собой классические органические соединения, имеющие более простую структуру по сравнению с другими биологически активными веществами.

Значения стандартных молярных энтальпий образования и сублимации кристаллической *никотиновой кислоты* при 298.15 К, определенные с помощью калориметрии сгорания, калориметрии Кальве и метода Кнудсена, представлены в табл. 1.4.

Таблица 1.4 Стандартные молярные энтальпии сгорания, образования и сублимации никотиновой кислоты при *T* = 298.15 К

$-\Delta_{\rm c}H^{\rm o}{}_{\rm m},$	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\mathrm{o}}{}_{\mathrm{m}},$	$-\Delta_{\rm sub}H^{\rm o}{}_{\rm m},$
кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹
2730.98±0.88 [18]	344.7±1.2 [18]	112.1±0.5 [18]
2730.63±0.69 [19]	345.0±1.1 [19]	
2730.81±0.76 [20]	344.8±1.1 [20]	
2731.10±2.19 [21]	344.5±2.3 [21]	103.8±1.2 [21]
	344.9±0.9 [22]	123.4±1.2 [22]
		124.4±0.6 [23]
		117.4±0.9 [24]

Пять экспериментов по определению стандартной энтальпии образования никотиновой кислоты, выполненные в независимых лабораториях на протяжении четверти века, расходятся не более чем на ±0.5 кДж·моль⁻¹ [18–22]. Значения стандартной энтальпии сублимации данного соединения, также выполненные пятью независимыми экспертами, значительно отличаются друг от друга [18, 21– 24]. Природу этих расхождений трудно однозначно идентифицировать. Например, они могут быть связаны со степенью кристалличности и фазовой частотой образца. К сожалению, ни в одной из опубликованных работ исследуемое соединение не было проанализировано с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Однако значения энтальпии образования, приведенных энтальпии сублимации, теми же авторами. что И имеют хорошую согласованность, поэтому представляется маловероятным, что различия в чистоте фаз будут так сильно влиять на изменения $\Delta_{sub}H^{o}_{m}$. В соответствии с этим сублимации (103.8 ± 1.2 кДж·моль⁻¹) никотиновой рассуждением, энтальпия кислоты, представленная в работе [21], значительно меньше соответствующего значения, полученного, например, в работе [18], что свидетельствует о том, что данная величина относится к образцу, находящемуся в аморфном состоянии. При этом значение энтальпии образования никотиновой кислоты, определенное в работе [21], также должно быть меньше, чем его энтальпия образования в кристаллическом состоянии [18]. Но, как видно из таблицы 1.4, все полученные значения $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}_{\rm m}$ хорошо согласуются друг с другом. К сожалению, аналогичные рассуждения нельзя провести для величин, полученных в работах [23,24], поскольку в этих случаях энтальпии сгорания образцов, использованных в экспериментах по сублимации, не были опубликованы.

Первое исследование температурной зависимости теплоемкости никотиновой кислоты в температурном интервале от 79 до 368 К было проведено с помощью вакуумной адиабатической калориметрии [25] (рис. 1.1 (а)).

В течение трех лет в одной лаборатории на одном и том же оборудовании были получены результаты по исследованию температурной зависимости изобарной теплоемкости витамина В₃, которые полностью отличаются друг от

друга [26]. Вследствие этого, они вызывают сомнение в своей достоверности и поэтому не представлены в данной работе.



Рис. 1.1 Температурная зависимость теплоемкости (a) – [25], (б) – [27]

Следующее исследование температурной зависимости теплоемкости никотиновой кислоты в интервале температур от 296 до 531 К было осуществлено с помощью ДСК калориметрии [27] (рис. 1.1 (б)). На кривой теплоемкости наблюдаются два максимума температур, соответствующие обратимому фазовому переходу кристаллической формы II в форму I при $T = 455.0 \pm 0.2$ К и плавлению образца при $T = 509.91 \pm 0.04$ К. Молярные энтальпии и энтропии фазового перехода и плавления витамина В₃, представленные в табл. 1.5, были определены и описаны в работе [28].

Таблица 1.5 Стандартные молярные энтальпии и энтропии фазового перехода и плавления для никотиновой кислоты

Фазовый переход кр II → кр I		Плавл	іение
$\Delta_{ m tr} H^{ m o},$ кДж·моль $^{-1}$	0.90 ± 0.10	Δ _{fus} H ^o , кДж·моль ⁻¹	27.8 ± 0.2
∆ _{tr} S ⁰ , Дж∙моль ⁻¹ ∙К ⁻¹	1.98 ± 0.22	∆ _{fus} S ⁰ , Дж∙моль ⁻¹ ∙К ⁻¹	55.30 ± 0.16

Исследованию низкотемпературной теплоемкости *гидрохлорида пиридоксина* в интервале температур от 90 до 300 К методом вакуумной адиабатической калориметрии посвящена работа [29].



Рисунок 1.2 Кривая температурной зависимости теплоемкости хлоргидрата пиридоксина

Определение изобарной теплоемкости *инозитола* проводили методом дропкалориметрии [30]. Ампулы с образцом массой 0.3 г были термостатированы при 303 К, а затем перенесены в калориметр, поддерживающий температуру в 292 К. Всего было подготовлено 5 ампул, для которых было проведено по 5 экспериментов. Значение теплоемкости чистого образца мио-инозитола при T =298.15 К составило $C_p^{\circ} = 218.31 \pm 0.25$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Температурная зависимость теплоемкости *парааминобензойной кислоты* изучена в области от 273 до 373 К [31], и её значение при T = 298.15 К составляет $C_p^{\circ} = 187.40$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Для определения теплоты сгорания витамина B₁₀ авторы статьи [32] использовали дополняющие друг друга методы: калориметрию сгорания и калориметрию испарения. По результатам эксперимента была рассчитана энтальпия образования парааминобензойной кислоты, составляющая $\Delta_f H^{\circ} = -410.0 \pm 1.7$ кДж·моль.

1.3.2. Структурные свойства

Полиморфизм – способность твердых материалов существовать в двух или более кристаллических формах с различным расположением составляющих в кристаллической решетке. Полиморфные формы лекарственного средства физико-химическими свойствами, такими как отличаются растворимость, химическая и физическая стабильность, текучесть и гигроскопичность. Эти эффективности также различаются по лекарственного формы средства. биодоступности и даже токсичности. Исследование полиморфизма имеют особую модификация важность, поскольку определенная вещества может быть ответственна за конкретное свойство, которое может не проявляться в какой-либо другой форме [33]. Более 50% активных фармацевтических ингредиентов имеют [34–35]. Остановимся более одной полиморфной формы подробнее на структурных свойствах некоторых витаминов группы В.

Согласно работе [36] витамин В₁ имеет три полиморфные формы. Авторы данной статьи утверждают, что описанная ими модификация *тиамина* является третьей по счету, а ранее в работах [37–38] были описаны «две разные формы» витамина В₁. Однако их коллеги в своей работе [39] показывают, что представленные в табл. 1.5 параметры ячеек можно разделить на две группы, первая из которых – это одна и та же полиморфная модификация. Свое утверждение они подтверждают преобразованием пространственной группы P2₁/n (THIAMC12) в пространственную группу P2₁/с.

Refcode	Модиф-я	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	$b, \text{\AA}/\beta, ^{o}$	<i>c</i> , Å	Источник			
Группа 1									
THIAMC	т	P2 ₁ / <i>c</i>	6 00 (1)	20.59 (2)/	12 73 (2)	[27]			
	1		0.99 (1)	114.0 (1)	12.73 (2)	[37]			
THIAMC01	II	$\mathbf{D2}$ /m	6 075	20.555/	11 777	[38]			
IIIIAMCOI	$\mathbf{HIAMC01} \qquad \mathbf{H} \qquad \mathbf{F2}_{1}/n$	1 21/1	0.975	98.78	11.727	[30]			
	Нет	$\mathbf{D2}$ /m	6 0028 (2)	20.6631 (10)/	11 7605	[40]			
THIAMC12	данных	Р2 ₁ / <i>n</i> ных	0.9928 (2)	98.699 (2)	11.7095	[40]			

Таблица 1.5 Параметры ячеек полиморфных форм тиамина

Refcode	Модиф-я	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	$b, \text{\AA}/\beta, ^{o}$	<i>c</i> , Å	Источник		
THIAMC12				20 6631/				
переориентированная		$P2_{1}/c$	6.9928	114 260	12.775	[39]		
в Р21/с				114.309				
Группа 2								
	Ш	D2 /a	0.1427(2)	7.3438 (2)/	21 7117 (6)	[26]		
THIAMCIS	111	$\Gamma \Delta_1/C$	9.1437 (2)	92.112 (1)	24.7447 (0)	[30]		

Таблица 1.5 продолжение

Согласно патентным данным [41], *рибофлавин* имеет две полиморфные модификации. К сожалению, рентгеноструктурные данные полиморфных форм рибофлавина в литературе отсутствуют.

Определению кристаллической структуры никотиновой кислоты посвящена работа [42], согласно которой витамин B₃ имеет следующие параметры ячейки: *a* = 7.175±0.002 Å; *b* = 11.682±0.002 Å; *c* = 7.220±0.002 Å, β = 113°23' ± 3' и пространственную группу P2₁/*c*. Длины связей, с погрешностью в 0.14 Å, представляют собой следующее: пиридиновое кольцо C–C = 1.38 Å, C–N = 1.34 Å; карбоксильная группа C₂–C₆ = 1.48 Å, C₆–O₁= 1.34 Å, C₆–O₂ = 1.18 Å.

Гидрохлорид пиридоксина кристаллизуется в пространственной группе Р 1 [43] и имеет следующие параметры ячейки: a = 9.52 Å, b = 5.803 Å, c = 9.56 Å; $a = 93.9^{\circ}$, $\beta = 115.4^{\circ}$, $\gamma = 98.6^{\circ}$. Атомы молекулы пиридоксина лежат в одной плоскости, за исключением атома кислорода из группы CH₂OH, участвующей во внутримолекулярной водородной связи.

Кристаллическая структура *биотина*, кофермента, ответственного за фиксацию и передачу двуокиси углерода в биологических системах, была определена методами рентгеновской дифракции в двух независимых лабораториях [44]. Результаты исследований представлены в табл. 1.6.

Параметр	Группа 1	Группа 2
<i>a</i> , Å	5.241 (1)	5.238 (1)
b, Å	10.350 (2)	10.346 (2)
<i>c</i> , Å	21.042 (2)	21.038 (3)
V, Å ³	1141.4	1140.1
Пр. гр./ Z	$P2_{1}2_{1}2_{1}/4$	$P2_{1}2_{1}2_{1} / 4$

Таблица 1.6 Кристаллографические характеристики биотина

Мио-инозитол кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$ [45] и имеет следующие параметры элементарной ячейки: a = 6.640 Å, b = 12.084 Å, c = 19.681 Å и $\beta = 105^{\circ}50'$. На одну элементарную ячейку приходится две молекулы инозитола. Обе молекулы находятся в ожидаемой форме «стула», но наблюдается небольшое искажения идеальной формы.

Термический анализ мио-инозитола показал наличие не только стабильной моноклинной фазы, но и двух метастабильных полиморфных форм, которые легко превращаются в кристаллы стабильной формы с течением времени при комнатной температуре. Различают несколько безводных кристаллических форм мио-инозитола: форма A (стабильная); В (метастабильная), полученная при медленном охлаждении, переход A \rightarrow B при T = 181 °C; C (метастабильная), полученная), полученная при быстром охлаждении, переход Леиход при T = 123 °C [46].

Кристаллическая структура *дигидрата фолиевой кислоты* была определена с помощью рентгеновской дифракции [47]. Кристаллы витамина B₉ были выращены из смеси диметилсульфооксида, воды и этанола. Пространственная группа P2₁2₁2₁, параметры элементарной ячейки: a = 7.295(2) Å, b = 8.655(3) Å, c = 32.545(15) Å; Z = 4; $\rho = 1.54$ г/см³.

С помощью монокристаллического рентгеновского анализа, выполненного на дифрактометре Enraf-Nonius CAD4, оборудованном графитовым монохроматором, используя кристаллы, запечатанные в тонкостенном стеклянном капилляре, была определена кристаллическая структура *карнитина* [48]. Эксперимент проводили при комнатной температуре. Карнитин кристаллизуется

в пространственной группе P2₁, его параметры элементарной ячейки: a = 7.342(1)Å, b = 6.089(1) Å, c = 9.530(2) Å, $\beta = 97.58(1)^{\circ}$, V = 422.4(2) Å³, Z = 2.

Витамин B_{12} во многом обязан своей научной славой первопроходческой работе Дороти К. Ходжкин и ее группы [51], которые впервые опубликовали рентгеновские кристаллографические данные его химической структуры, а позже определили кристаллические структуры цианокобаламина при комнатной температуре «высушенные на воздухе» и «мокрые» кристаллы, выращенные из воды. Их работа вдохновила на последующий синтез и определение структуры многих других производных цианокобаламина. Кристаллическая структура витамина B_{12} была повторно определена при 88 К, монокристалл выращивали с помощью паровой диффузии ацетона в смеси вода-этиленгликоль.

Выделяют три полиморфные формы цианокобаламина, имеющие следующие условные названия: «купленная», «сухая» и «сырая». Структурные параметры кристаллических форм B₁₂ и его производные с пространственной группой P2₁2₁2₁ представлены в табл. 1.7.

Соединение/		Q	- 0	0	ρ,	Τ,	P,
формула	Источник	<i>a</i> , A	<i>b</i> , A	с, А	г/см ³	К	МПа
Цианокобаламин (сырой)/ С ₆₃ H ₈₈ O1 ₄ N ₁₄ PCo· 22H ₂ O	[49]	15.92	22.32	25.33	1.292	293	0.1
Цианокобаламин (сырой)/ С ₆₃ Н ₈₈ О ₁₄ N ₁₄ PCo· 9H ₂ 0	[50]	15.8260	22.4438	25.4429	1.307	293	0.1
Цианокобаламин (сырой)/ С ₆₃ Н ₈₈ О ₁₄ N ₁₄ PCo· 22H ₂ 0	[50]	15.9455	21.0511	23.8739	1.452	293	1·10 ³
Цианокобаламин (сухой)/ С ₆₃ Н ₈₈ О ₁₄ N ₁₄ PCo· 18H ₂ 0	[51], [52]	16.02	21.29	24.35	1.34	293	0.1
Гексакарбоновая кислота / $C_{46}H_{58}0_{13}N_6^{}\text{CoCl}$	[53]	13.32	15.52	24.58	1.396	293	0.1
Цианокобаламин-5-фосфат	[54]	16.07	21.74	23.72	1.36	293	0.1
Цианокобаламин (сольват ацетона)/ С ₆₃ N ₈₈ N ₁₄ O ₁₄ PCo· 20H ₂ O·(CH ₃) ₂ CO	[55]	15.838	21.927	25.689	1.32	88	0.1

Таблица 1.7 Параметры элементарной ячейки витамина В₁₂ и его производных

Таблица 1.7 продолжение

Соединение/	Источник	a Å	ЬÅ	a Å	ρ,	Τ,	P,
формула		и, А	<i>D</i> , A	С, А	г/ с м ³	К	МПа
Соβ-Цианоимидазолилкобамид/ С ₅₇ H ₈₂ N ₁₄ O ₁₄ PCo· 18H ₂ O·2(CH ₃) ₂ CO	[55]	15.335	21.974	25.501	1.311	92	0.1
Цианокобаламин (сольват пропанола)/ С ₆₃ H ₈₈ CoN ₁₄ O ₁₄ P· 3C ₃ H ₈ O·12H ₂ O	[56]	15.831	22.374	25.304	1.298	100	0.1
Метилклбаламин/ С ₆₃ H ₉₁ CoN ₁₃ O ₁₄ P· 21H ₂ O	[56]	17.293	17.687	32.218	1.219	100	0.1
Аденозилкобаламин/ С ₇₂ H ₁₀₀ CoN ₁₈ O ₁₇ P· 2C ₂ H ₆ O· 11H ₂ O	[56]	15.120	21.474	27.219	1.404	25	0.1
Этилкобаламин/ С ₆₄ H ₉₁ N ₁₃ O ₃₁ CoP· 17H ₂ O	[57]	16.00	21.02	24.54	1.106	100	0.1
Бутилкобаламин/ С ₆₆ H ₁₀₁ N ₁₃ O ₃₅ CoP· 21H ₂ O	[57]	16.03	20.73	24.62	1.139	100	0.1

Определение кристаллической структуры моноклинной модификации *парааминобензойной кислоты* с пространственной группой P2₁/*n* было описано в работе [58]. Параметры элементарной ячейки: a = 18.551 Å, b = 3.860 Å, c = 18.642 Å, $\beta = 93.56^{\circ}$.

1.3.3. Термические свойства

Определение температур и энтальпий плавления и фазового перехода никотиновой кислоты проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 7 Perkin-Elmer) [28]. Эксперимент проводились со скоростью нагрева 10 К/мин в температурном интервале 298-523 К. Калибровку прибора проводили с той же скоростью нагрева с использованием индия. Образцы никотиновой кислоты с массами в диапазоне 1.9-7.1 мг герметизировали на воздухе внутри алюминиевых тиглей и взвешивали с точностью до 1 мкг. Температура начала процесса и максимум пика, полученные методом ДСК, составили $T_1 = 507.3 \pm 1.4$ К и $T_{\text{max}} = 509.9 \pm 0.8$ К соответственно, а соответствующая энтальпия плавления $\Delta_{fus}H_m = 27.8 \pm 0.2 \text{ кДж-моль}^{-1}$. Плавлению предшествовал обратимый фазовый переход, для которого $T_1 = 452.9 \pm 0.5$ K, T_{max} = 456.1 \pm 0.4 К и $\Delta_{\text{trs}}H_{\text{m}}$ = 0.83 \pm 0.10 кДж·моль⁻¹. Значения T_1 и T_{max} , данной плавления, соответствующие наблюдаемому В работе случаю находящиеся в интервале 508.7–509.8 К, относятся к чистой никотиновой кислоте [28]. Значение энтальпии плавления никотиновой кислоты, полученное в этой работе, входит в число самых высоких значений по определению энтальпии плавления витамина В₃ [21, 59–62]. Вероятно, это связано с тем, что образец имеет высокую кристалличность и чистоту, что согласуется с данными порошковой дифракции, а также с тем фактом, что в ДСК-анализе, выполненном в диапазоне 193-523 К, не наблюдалось стеклование образца (скорость нагрева 10 К/мин). Необходимо отметить, что сообщаемые температуры и энтальпии плавления никотиновой кислоты, в отмеченных ранее работах, варьируются в широких пределах.

Температурное разложение *пиридоксина* в азотной и воздушной атмосфере изучалось с использование термогравиметрического анализа [63]. Образец массой 3 мг в атмосфере азота или воздуха с расходом 80 мл/мин нагревали от 50 до 900 °C со скоростью 20, 30, 40 и 50 °C/мин. Кривые ТГ и ДТГ пиридоксина, полученные в атмосфере азота при разных скоростях показали, что соединение стабильно ниже 150 °C и разлагается в несколько этапов, отмеченных на рис. 1.3.

Температуры термического разложения для пиридоксина сдвинуты в область более высоких значений температур с увеличением скорости нагрева. Кривые ТГ и ДТГ пиридоксина в воздушной атмосфере при различных скоростях нагрева указывают на последовательное многоступенчатое разложение (рис. 1.4). Профиль разложения в воздухе отличается от профиля разложения в азоте, сам процесс протекает при более низких температурах. На основании полученных данных авторы статьи делают вывод, что состав атмосферы оказывает сильное влияние на разложение пиридоксина, а присутствие кислорода в воздушной атмосфере приводит к более низкой температуре инициирования и более высокой скорости термического разложения пиридоксина в исследуемом температурном интервале.



Рис. 1.3 Кривые ТГ И ДТГ термического разложения пиридоксина в атмосфере азоте при различных скоростях нагревания



Рис. 1.4 Кривые ТГ И ДТГ термического разложения пиридоксина в воздушной атмосфере при различных скоростях нагревания

Термическое поведение *мио-инозитола* изучалось с использованием термогравиметрического анализа (образец массой 5 мг в атмосфере воздуха с

расходом 50 мл/мин нагревали от 30 до 600 °C со скоростью 10 °C/мин) и дифференциальной сканирующей калориметрии (образец массой 3 мг в атмосфере воздуха с расходом 50 мл/мин нагревали от 25 до 250 °C со скорость 10 °С/мин) [64]. Для исследований использовали перекристаллизованный И неперекристаллизованный образцы мио-инозитола. Исходя из кривых ТГ и ДТГ, оба образца демонстрируют две стадии потери массы при термической деструкции, имеют одинаковую термическую стабильность до 271 °С и у обоих наблюдается эндотермический эффект при T = 222.2 °C. На кривой ДСК миоинозитола при первом нагревании при 227.9 °С наблюдается экзотермический пик, который связан с его плавлением и согласуется с кривыми ТГ-ДТГ. В первом цикле охлаждения мио-инозитол перекристаллизовывается при 183.8 °C. Во время второго цикла нагрева при 185.7 °С наблюдался экзотермический пик, связанный с фазовым переход исследуемого вещества в β-инозитол. Переход сопровождается двумя эндотермическими пиками при 221.4 °С и 228.0 °С. Первый из которых не описан в литературе, но авторы статьи [46] связывают его с плавлением βинозитола. Второй пик, наблюдаемый и при первом нагревании, связан с плавлением α-инозитола. Тепловое поведение инозитола при повторяющихся циклах нагревание/охлаждения и энтальпии тепловых эффектов представлены в табл. 1.8.

Шаг цикла	T_{α -плав,	$\Delta H_{\alpha-плав}$,	$T_{\kappa m pист}$,	$\Delta H_{\kappa m puct}$,		$\Delta H_{\rm tr}$,	T_{β -плав,	$\Delta H_{\beta-плав}$,
	°C	Дж·г ⁻¹	°C	Дж∙г⁻¹	I _{tr} , C	Дж∙г⁻¹	°C	Дж∙г⁻¹
Первое	227 94	260 70						
нагревание	227.74	200.70	—	—	_	—	_	_
Первое			102.00	100.00				
охлаждение	_	—	183.80	190.88	_	_	_	—
Второе	227.04	260.20			105 60	21.09	221 42	0.26
нагревание	227.94	200.30	—	—	183.68	51.08	221.43	0.26

Таблица 1.8 Температуры и энтальпии тепловых эффектов инозитола, наблюдаемых с помощью ДСК

Шаг цикла	T_{α -плав,	$\Delta H_{\alpha-\text{плав}},$	Т _{крист} ,	$\Delta H_{\text{крист}}$,	Τ _{ф.п.} ,	$\Delta H_{\rm tr.},$	T_{β -плав,	$\Delta H_{\beta-плав}$,
	°C	Дж·г ⁻¹	°C	Дж∙г⁻¹	°C	Дж∙г⁻¹	°C	Дж·г ⁻¹
Второе			183.80	100.88				
охлаждение	—	—	165.60	190.00	—	_	—	—
Третье	227 04	260 30			185.68	31.08	221 43	0.26
нагревание	227.74	200.30	—	—	105.00	51.00	221.43	0.20
Третье			102 00	100 00				
охлаждение	_	—	103.80	190.88	_	_	_	-

Таблица 1.8 продолжение

Исследование температурной стабильности *фолиевой кислоты* проводили с помощью термогравиметрического анализа [65]. Образец фолиевой кислоты нагревали со скоростью 10 °C /мин до 800 °C, скорость потока продувочного газа (N₂) составляла 100 мл/мин. На рисунке 1.5 показаны кривые ТГ и ДТГ фолиевой кислоты.



Рис. 1.5 Кривые ТГ и ДТГ фолиевой кислоты

Как видно из рисунка, всего наблюдается четыре этапа разложения. Первый эффект, происходящий при 100 °C, связан с потерей адсорбированной воды.
Таким образом, несмотря на то, что витамины группы В известны достаточно давно исследованию их физико-химических свойств посвящено крайне мало публикаций.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Аппаратура и методики экспериментальных измерений

2.1.1. Вакуумная адиабатическая калориметрия: полностью автоматизированная теплофизическая установка (БКТ-3)

Для изучения температурной зависимости теплоемкости, энтальпии физических превращений и температур, при которых они происходят, для веществ в конденсированном состоянии в области 6-370 К использована полностью автоматизированная теплофизическая установка (БКТ-3), сконструированная и изготовленная в АОЗТ "Термис". Она представляет собой вакуумный адиабатический калориметр с дискретным нагревом. Описание конструкции установки и методика эксперимента описаны в работах [68, 69]. Калориметрическая установка состоит из двух основных блоков: миникриостата погружного типа с калориметрическим устройством I и блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы II (КИС). Их схемы представлены на рисунке 2.1, где 1 – нейлоновая нить, 2 – медный адиабатический экран, 3 – медный экран, 4 – железо-медная термопара, 5 – титановая калориметрическая ампула, 6 – бронзовая крышка, 7 – железородиевый термометр сопротивления, 8 – втулка, 9 – канавки на втулке, 10 – вакуумный стакан, 11 – алюминиевые диски, 12 – текстолитовая трубка, 13 – экран, покрытый лавсановой пленкой и полированным алюминием, 14 – стальная пружина, 15 – угольный адсорбер, 16 – разъем – колодка соединительных проводов, 17 – вентиль, 18 – патрубок для соединения с системой предварительного вакуумирования, 19 – гайка, 20 – стальная рубка. В качестве хладагента для изучения термодинамических свойств исследуемого вещества от 6 К используют гелий, а от 80 К – жидкий азот.

Измерение температуры выполняется с помощью железо-родиевого термометра сопротивления типа ТСЖРН-3 с чувствительностью схемы $1 \cdot 10^{-3}$ К и абсолютной погрешностью измерений температуры $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ К.

Калориметрической ампулой служит тонкостенный цилиндрический сосуд из титана, который завинчивается бронзовой крышкой с индиевым уплотнением

для герметизации. Данная ампула с исследуемым соединением вставляется в медную гильзу, на боковую поверхность которой намотан нагреватель.



Рис. 2.1 Калориметрическое устройство (I) и криостат (II) БКТ-3

Калибровку калориметра проводилась с помощью измерения температурной зависимости теплоемкости калориметрической системы с пустой ампулой (C_{κ}). Кривая теплоемкости пустой ампулы равномерно увеличивается от 0.0022 Дж·К⁻¹ до 1.347 Дж·К⁻¹ в интервале температур от 6 до 370 К. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_{κ} составляет ±0.10 % для интервала от 6 до 370 К.

Кроме того, перед началом работы на установке с исследуемыми образцами была измерена теплоемкость эталонного образца меди марки «ОСЧ 11-4» и эталонной бензойной «K-3» области 6-370 K. Из кислоты марки В экспериментальных данных следует, что отклонения полученных значений теплоемкости меди и бензойной кислоты от паспортных данных не превышают ±2.5% и ±1.5 % в интервале 6-15 К, ±0.5% и ±0.45% в интервале 15-40 К и ±0.25% и ±0.3% в области 40-370 К соответственно. Таким образом,

использованная при выполнении данной работы калориметрическая установка и методика эксперимента позволяют получить C_p^o веществ с погрешностью приблизительно ±(2–1.5) % в интервале 6–15 K, ±0.5 % в области 15–40 K и ±(0.2-0.3)% в области 40–370 K.

Подробно методика измерений C_p^oописана в работах [66, 67]. Отмечу, что калориметрические опыты измерению температурной ПО зависимости теплоемкости осуществляется автоматически с помощью программного обеспечения (ПО), установленного на компьютере. Данное ПО воплощает методику адиабатического вакуумного калориметра с дискретным нагревом калориметрической системы веществом. Адиабатический С режим поддерживается при помощи аналогового регулятора температуры. Нагревание калориметрической системы длится от 2 до 8 минут, подъем температуры в опыте составляет 0.3–1.0 К в области температур от 5 до 50 К и 1.5 - 3.0 К при T > 50 К. Тепловое равновесие устанавливается за 6–15 минут, при наличии физических превращений около 15-30 минут. Молярную теплоемкость исследуемого вещества рассчитывали по уравнению:

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \left\{ \left[\int_{0}^{t} UIdt / (T_2 - T_1) \right] - C_{\rm k} \right\} \cdot M / m , \qquad (2.1)$$

где C_k – теплоемкость пустого калориметра, $\int_0^t UIdt$ – количество введенной энергии, U – падение напряжения в нагревателе, I – сила тока, t – время пропускания тока через нагреватель, T_1 и T_2 – температуры калориметра до и после его нагрева, *m* и *M* – масса образца исследуемого вещества и его молекулярная масса.

2.1.2. Калориметрия сгорания: изотермический калориметр В-08 и модифицированный калориметр В-08МА с изотермической оболочкой и стационарной бомбой

Калориметр В-08 и В-08МА – прецизионные калориметрические установки, позволяющие проводить определение энтальпий сгорания с точностью ±0.02% и состоящие из калориметра и регистратора. Принцип их действия заключается в измерении изменения температуры калориметрической системы с заранее известным значением калориметрического эквивалента при сжигании строго определенного количества вещества. Устройство калориметра, методика измерений и калибровки описаны в работах [68, 69].

Устройство водяного калориметра С изотермической оболочкой представлено на рисунке 2.2, где: 1 – крышка внутренней оболочкой, герметизированная резиновой прокладкой, 2 – провода от бомбы, 3 – мешалки термостата, 4 – внешняя оболочка – термостат, 5 – сопротивления мостовой электроизмерительной схемы, 6 – внутренняя оболочка, 7 – термометр сопротивления, 8- калориметрический сосуд, 9 - калориметрическая бомба, 10 нагреватель, 11 – пропеллерная мешалка, 12 – электрический нагреватель термостата, 13 – высокочувствительный ртутный контактный термометр. Латунный калориметрический сосуд имеет толщину стенок 1 мм и объем около 3 дм³, между сосудом и стенками внутренней оболочки имеется воздушный пространство, составляющее 10 мм.



Рис. 2.2 Калориметрическая установка

41

Вода в калориметрическом сосуде перемешивается пропеллерной мешалкой со скоростью 550 оборотов в минуту. Внешняя оболочка содержит около 50 л воды, также перемешивающейся двумя пропеллерными мешалками со скоростью 1500 оборотов в минуту. Устройство калориметрической бомбы представлено на рисунке 2.3, где 1 – стакан, 2 – нижняя часть бомбы, 3 – накладное кольцо, второе кольцо, 4 – клапаны для наполнения бомбы и выпуска из нее газа, 5 – чашечка для помещения образца.



Рис. 2.3 Схема калориметрической бомбы

Поджиг исследуемого соединения реализуется при помощи накаливания электрическим током платиновой проволочки, которая соединена с образцом хлопчатобумажной нитью. Дозирование электроэнергии, необходимой для сжигания навески, выполнялось посредством разряда батареи конденсаторов (емкость 8000 мкФ, V = 30 В). Воспроизводимость результатов установки составляет $\pm 0.02\%$.

Методика измерений

Калориметр В-08: Твердые соединения, устойчивые в атмосфере кислорода сжигали в тонкостенном кварцевом тигле вместе с расплавленным парафином. Тигель с исследуемым веществом устанавливали в бомбе, которую заполняли кислородом до давления в 3 МПа. После того, как завершили сборку калориметра,

включали цепь автоматического термостатирования внешней водяной его (термостата); воду подогревали в калориметрическом сосуде с оболочки помощью электрического нагревателя до температуры, близкой к начальной (298.15 К). Калориметрический опыт начинали только после установления калориметрической системы (около 25 мин.). температурного равновесия Калориметрический опыт состоит из трех периодов: начального, главного и конечного. После окончания калориметрического опыта калориметр разбирали и проводили газовый анализ, после чего все стенки и детали бомбы тщательно обмывали дистиллированной водой. Промывные воды кипятили и после охлаждения титровали 0.1 Н раствором NaOH для количественного определения HNO₃, образующейся в бомбе при сжигании вещества. Методика проведения анализа газообразных продуктов сгорания приведена в работе [70]. Твердые продукты сгорания подвергали рентгенофазовому анализу.

Модифицированный калориметр В-08МА: Образец для сжигания помещали в полиэтиленовую ампулу с точно установленной энергией сгорания (-46361.0 ± 4.0 Дж·г⁻¹) и взвешивали с погрешностью ±1.10⁻⁶ г. Ампулу с навеской вещества (если вещество жидкое) помещали в платиновый тигель, в калориметрическую бомбу вводили постоянный объем дистиллированной воды (1.0 см³) и заполняли ее очищенным кислородом. Объем бомбы составлял 0.2664 дм³, начальное давление – 3.04 МПа. Бомбу помещали в калориметрический сосуд, наполненный количеством дистиллированной постоянным воды. Поджигание вещества проволоку, путем разряда конденсатора платиновую производили на соединенную с ампулой посредством хлопчатобумажной нити. Для измерения подъема температуры использовали платиновый термометр сопротивления Pt-500 с точностью 0.0001 К. Продувка бомбы кислородом для удаления азота воздуха не проводилась, а количество образующейся азотной кислоты определялось титрованием промывных вод из бомбы стандартным раствором 0.1 N NaOH. Полнота сгорания определялась по отсутствию СО в продуктах сгорания путем пропускания газового содержания бомбы через индикаторные трубки.

Определение энергетического эквивалента калориметрической системы (W) проводили по эталонной бензойной кислоте марки K-1(для калориметра B-08), изготовленной во ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева и марки NIST SMR 39j (калориметр B-08MA). По завершению серии опытов было установлено соотношение между количеством сообщенной калориметру энергии в форме теплоты (Q) и вызванным ей подъемом температуры калориметрической системы (Δt):

$$W = Q/\Delta t \tag{2.2}$$

Величина подъема температуры калориметрической системы в опыте берется с учетом поправки на теплообмен $\Delta(\Delta t)$:

$$\Delta t = \Delta t' + \Delta(\Delta t), \tag{2.3}$$

где $\Delta t'$ – подъем температуры без поправки на теплообмен. Величина Q при условии полного сгорания взятой навески бензойной кислоты равна:

$$Q = m_{(6.K.)} \cdot \Delta_{c} U_{(6.K.)} + m_{(BCHOM.)} \cdot \Delta_{c} U_{(BCHOM.)} + q_{(HNO3)} + q_{i}, \qquad (2.4)$$

где $m_{(6.к.)}$ – масса бензойной кислоты, г; $\Delta_c U_{(6.к.)}$ – энергия сгорания бензойной кислоты в условиях процесса, протекающего в бомбе при 298.15 K, Дж·г⁻¹; $m_{(вспом.)}$ – масса вспомогательного вещества (хлопчатобумажная нить, используемая для зажигания брикета; парафин), г; $\Delta_c U_{(вспом.)}$ – энергия сгорания вспомогательного вещества: хлопчатобумажная нить $\Delta_c U^{\circ} = 16736 \ \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$; парафин $\Delta_c U^{\circ} = 46744 \ \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$; $q_{(HNO3)}$ – теплота образования раствора данной концентрации HNO₃ из N₂(г), из O₂(г) и H₂O(ж), Дж, q_i – энергия, сообщенная калориметру для зажигания вещества.

Энергию образования азотной кислоты:

$$1/2 N_2(\Gamma) + 5/4 O_2(\Gamma) + 1/2 H_2 O(\pi) + aq \rightarrow HNO_3(aq)$$
 (2.5)

принимали равной $\Delta_{\rm f} U^{\rm o}_{\rm (HNO3)} = -57.7392 \ \kappa \mbox{Дж·моль}^{-1}$.

$$q_{(\text{HNO3})} = \Delta_{\rm f} U^{\rm o}_{(\text{HNO3})} V_{(\text{NaOH})} \cdot (0.1/1000), \qquad (2.6)$$

где $V_{(NaOH)}$ – объем 0.1 H раствора NaOH, израсходованный на титрование смывов бомбы, см³.

При расчете энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) вводились обычные термохимические поправки [69] на сгорание вспомогательных веществ,

хлопчатобумажной нити, используемой для поджига навески вещества, и образование раствора HNO₃. Полученные значения энтальпии сгорания приводили к стандартному давлению, используя поправку Уошберна [69, 71].

Расчет стандартной энтальпии сгорания и образования проводился по методике, описанной в работе [72]. Окончательная неопределенность энтальпии сгорания исследуемого соединения оценивали путем учета стандартных отклонений экспериментальной энергии сгорания ЭТОГО соединения И вспомогательных материалов (хлопчатобумажная нить и полиэтилен), а также погрешности калибровки в соответствии с рекомендациями Олофссона [72]. Молярная масса исследуемого вещества рассчитывалась исходя из значений, указанных в работе [73], стандартные энтальпии образования H_2O , N_2 и CO_2 , необходимые для расчета конечной энтальпии образования взяты из [74].

2.1.3. Метод пьезоэлектрического микровзвешивания: кварцевые микровесы с сублимацией открытого типа

Для регистрации температурной зависимости скорости сублимации исследуемых соединений, использовались кварцевые микровесы (КМВ) с сублимацией открытого типа (Ленгмюра).

Основные части экспериментальной установки представлены на рисунке 2.4, где: 1 – кварцевые микровесы (КМВ) с внешним термостатированием; 2 – емкость с исследуемым образцом; 3 – термостатируемый блок; 4 – термометр; 5 – нагреватель; 6 – ловушка с жидким азотом; 7 – соединение с вакуумным насосом; 8 – измеритель резонансной частоты КМВ Q-Pod от *Inficon*.

Кварцевые микровесы (1) расположены над емкостью в термостатируемом блоке, содержащем исследуемый образец. Расстояние между поверхностью кварцевого кристалла и образца поддерживается постоянным близким к 25 мм. Температура держателя и самих кварцевых микровесов поддерживается равной 303.0 ± 0.1 К с помощью термостата Julabo F12-MC. Резонансная частота KMB измеряется с помощью коммерческого измерителя *Q-Pod* от Inficon. *Q-Pod*

помещается внутри теплоизолирующего чехла для снижения влияния эффекта колебаний температуры в комнате на результаты измерения.



Рис. 2.4 Схема экспериментальной установки по определению энтальпии сублимации

Кварцевый кристалл является частью коммерческого сенсора BSH-150 от Inficon. Изменение резонансной частоты колебаний КМВ Δf прямо пропорционально массе вещества Δm на кварцевом кристалле и описывается уравнением Зауэрбрея [72]:

$$\Delta f = -C \cdot f^2 \cdot \Delta m \cdot S_{\rm C}^{-1}, \qquad (2.7)$$

где f – резонансная частота (6 МГц в данной работе), $S_{\rm C}$ – площадь кристалла и $C = 2.26 \cdot 10^{-6} \,{\rm cm}^2 \cdot {\rm r}^{-1} \cdot {\rm \Gamma u}^{-1}$ – константа учитывающая плотность и модуль сдвига для кварца [72].

Термостатируемый блок (3) сделан из нержавеющей стали, которая хоть и имеет более низкую теплопроводность по сравнению с алюминием и медью, но, в то же время, значительно более инертна. Этот факт является определяющим для снижения вероятности термического разложения исследуемого вещества, а также снижения количества газов, абсорбируемых на поверхности термостатируемого блока. Температура этого блока поддерживается в пределах ±0.02 К при помощи ПИД контроллера Watlow PM6C1CA с платиновым термометром сопротивления. Температуру блока и, соответственно, температуру исследуемого соединения определяли с помощью платинового термометра сопротивления Burster 42510 (0.01 K) (4), соединенного с мультиметром Keithley 2100. Термометр размещен в полости термостатируемого блока (3) как можно ближе к измерительной полости. КМВ данной установки способны определять массу сконденсированного образца с точностью ≥ 50 пг·с⁻¹.

Рабочая камера вакуумируется с помощью диффузионного насоса Agilent HS-2 (8). Для предотвращения загрязнения вакуумного насоса исследуемым образцом, над КМВ расположена ловушка с жидким азотом (7). При такой конструкции вакуумной системы достигается рабочее давление < 10⁻⁵ Па. *Подготовка образца*

После помещения исследуемого образца в термостатируемый блок (3) и вакуумирования системы, удаляются легко-летучие примеси И остатки растворителя, путем выдерживания в вакууме при температуре на 25 ± 5 K выше максимальной температуры исследования. На этом этапе КМВ закрываются алюминиевой фольгой. При этом вещество, сконденсировавшееся на фольге за время подготовки, используется для анализа состояния исследуемого соединения газовой фазе с помощью ATR-FTIR спектроскопии для обнаружения В возможного термического разложения образца. После окончания подготовки образца система вентилируется и алюминиевая фольга удаляется.

Определение молярной энтальпии испарения / сублимации

Линейное изменение резонансной частоты колебаний КМВ от массы вещества, описываемое с помощью уравнения Зауэрбрея (2.7), наблюдаются

47

только при нанесении очень малого количества вещества. При увеличении массы, наносимой на КМВ, зависимость начинает откланяться от линейной и в дальнейшем даже может изменить знак. При исследовании кристаллических образцов и, соответственно, определения теплоты сублимации, рабочий интервал изменения резонансной частоты не должен превышать 25 кГц [73]. Для жидких образцов рабочий интервал изменения резонансных частот не превышает 7 кГц. В проводимых исследованиях, изменение резонансной частоты КМВ находится в интервале ОТ 1200 до 1300 Γц для жидкостей И 2000 до 3000 Гц для кристаллических соединений. Для соблюдения данных интервалов изменения выдерживания резонансной частоты, время В изотермических условиях подбиралось таким образом, чтобы изменение частоты КМВ при одной температуре измерения лежала в пределах от 40 до 100 Гц. При соблюдении данного условия полное изменение резонансной частоты в течение серии измерений не превышало 1300 Гц. Расширенная погрешность определения резонансной частоты КМВ соответствует 1 Гц.

Исследование проводится как серия последовательных циклов ступенчатого охлаждения образца, где с интервалом в 5 К осуществляется изотермическое выдерживание образца в вакууме. Каждый цикл содержит 6 – 7 изотермических участков, в течение которых определяется скорость изменения резонансной частоты df/dt. Как видно из уравнения 2.7 скорость изменения частоты пропорциональна скорости конденсации на КМВ и соответственно скорости испарения/сублимации исследуемого образца dm_{ucn}/dt :

$$dm_{\rm HCII}/dt = K \, df/dt. \tag{2.8}$$

Эмпирический параметр *К* содержит термофизические свойства исследуемого соединения (плотность и вязкость), параметры кварцевого кристалла, а так же конфигурации вакуумной камеры и взаимной ориентации и расстояния между КМВ и поверхностью образца. Отсутствие существенного влияния температуры КМВ на эмпирический коэффициент *К*, было подтверждено в серии исследований процесса испарения стабильной ионной жидкости [C₁₀mim][NTf₂], где температура КМВ изменялась в интервале от 303 до 343 К.

48

Учитывая стабильность величины *К*, уравнение 2.8 можно использовать для расчета реальной убыли массы образца на основании скорости изменения резонансной частоты КМВ. Тогда, добавив зависимость 2.8 в уравнение Герца-Кнудсена, получим следующее выражение для расчета давления насыщенного пара *р*:

$$p = \frac{Kdf / dt}{\alpha SK_c} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \qquad (2.9)$$

где α - коэффициент аккомодации (конденсации); *S* – поверхность образца; *K*_C – коэффициент Клаузинга для емкости в термостатируемом блоке; *R* = 8.314459 Дж·К⁻¹·моль⁻¹; *T* – температура образца; *M* – молярная масса образца в паре. В случае присутствия ассоциированных или диссоциированных форм в паровой фазе, молярная масса должна быть скорректирована. Можно переписать уравнение 2.9 в упрощенном виде:

$$p = \frac{K}{\alpha S K_c} \sqrt{2\pi R} \frac{df}{dt} \sqrt{\frac{T}{M}} = K' \frac{df}{dt} \sqrt{\frac{T}{M}}, \qquad (2.10)$$

где постоянная *К*′ включает в себя все константы уравнений Герца-Кнудсена, Зауербрея и параметры измерительной аппаратуры.

Величина *К*′ специфична для экспериментальной установки. Она была определена экспериментально в опытах с ионными жидкостями [C_nmim][NTf₂], [C_nPy][NTf₂] и [C_nC_nim][NTf₂], для которых данные по давления насыщенного пара известны [74 – 79]. На основании этих данных была рассчитана величина *К*′ = $(9.5\pm1.1)\cdot10^{-6}$ Па·с·кг^{1/2}·Гц⁻¹·К^{-1/2}·моль^{-1/2}. Учитывая внесенные упрощения, погрешность определения абсолютного давления пара установлена в 50 – 100%. Однако, эта погрешность не влияет на температурную зависимость давления насыщенного пара и, соответственно, величину энтальпии испарения/сублимации.

Воспроизводимость величины энтальпии испарения/сублимации, полученной в последовательных циклах исследования, является косвенным подтверждение надежности полученных экспериментальных величин. Однако, учитывая сложность объектов исследования, а так же испарение очень малых количеств образца, была установлена минимальная погрешность конечной энтальпии сублимации / испарения на уровне 1 кДж·моль⁻¹.

2.1.4. Термический анализ: термоанализатор Setaram LABSYS TG-DTA/DSC 1600

Термический анализ (калориметрия) – метод исследования физикохимических процессов, который основан на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. С помощью данного метода стало возможно регистрировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого вещества, т.е. изменение его температуры с течением времени. В случае фазового превращения первого рода в веществе происходит выделение или поглощение теплоты, вследствие чего на кривой появляются изломы или площадки.

Измерительная камера дифференциального сканирующего калориметра состоит из ячейки (S), в которую помещается исследуемый образец, и ячейки сравнения (R), в которой находится эталон. Между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка, измеряющая усредненную температуру со всей площади тигля.

Во время эксперимента фиксируется зависимость разницы температур

ячейкой с образцом между И ячейкой сравнения от времени. Теплота в методе ДСК определяется как производная теплоты по Тепловой поток измеряется как времени. двух разница температур В точках измерительной системы (R и) в один момент времени. Измерения проводили при программируемом изменении температуры печи.



Рис. 2.5 Дифференциальный сканирующий калориметр LABSYS фирмы SETARAM TG-DTA/DSC 1600

Для проведения эксперимента DIA/DSC 1600 использовались два платиновых тигля, в одном из которых находился образец. Оба тигля помещали в измерительную камеру и с помощью программного обеспечения задавали температурные критерии эксперимента. При этом исследование соединений происходило в атмосфере аргона и при скорости нагрева/охлаждения 5 град/мин. Исследование образца проводили на дифференциальном сканирующем калориметре LABSYS фирмы SETARAM TG-DTA/DSC 1600.

ДСК калориметрия измеряет значение разности тепловых потоков между эталоном и исследуемым образцом. Единицей измерения теплоты при наличии калибровки ДСК по чувствительности является [Дж·г⁻¹], что имеет большое значение при измерении энтальпии.

Следует учитывать, что в процессе измерения термопара не находится в непосредственном контакте с образцом, из-за чего температура образца и термопары отличаются. Используя калибровку по температуре, можно устранить данную погрешность. Для этого используется набор стандартов с точно известными температурами и теплотами фазовых превращений. Для этого измеряются кривые ДСК, выявляются аномалии, на основании которых строится калибровочная кривая [80].

При наличии в образце процессов, связанных с поглощением или выделением тепла (плавление, структурный фазовый переход, испарение и др.), на кривых ДСК наблюдаются пики и аномалии. Различают экзотермические (выделение тепла) и эндотермические (поглощение тепла) аномалии ДСК. Пик на кривой ДСК характеризуется:

1. Температурами начала и окончания пика (Т₁ и Т₂).

2. Температурой максимума (минимума) пика (T₃), которая характеризует окончание процесса.

3. Площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса (J = Q/M, где Q - количество поглощенного/выделенного тепла, М - масса исследуемого вещества).

4. Воспроизводимостью пика при нагревании/охлаждении.

51

2.1.5. Низкотемпературная рентгенография: Дифрактометр XRD-6000 фирмы Shimadzu и низкотемпературная приставка TTK-450 Anton Paar

Высоко- и низкотемпературная рентгенография (терморентгенография) возможным качественно И количественно исследовать различные делает процессы в кристаллических веществах в широком температурном интервале путем анализа рентгенограмм. Используя данный метод, можно изучать фазовые превращения кристаллических веществ, полиморфизм, изоморфизм, процессы термораспада, термические деформации и др. Для получения максимальной информации о структуре, составе и строении вещества, данный метод часто используют В совокупности С термическими методами анализа, рентгеноструктурными данными и др.

Терморентгенография в широком диапазоне температур дает возможность оценить тепловое расширение исследуемого вещества вдоль различных кристаллографических направлений. Количественной характеристикой теплового расширения является коэффициент теплового расширения, рассчитывающийся следующим образом:

$$\alpha_a = \left(\frac{1}{a}\right) \cdot \left(\frac{da}{dT}\right),\tag{2.11}$$

где а –параметр элементарной ячейки, Т – температура.

Метод высоко- и низкотемпературной рентгенографии позволяет измерять коэффициенты теплового расширения по любому направлению кристаллической структуры, по кристаллографическим осям (является более интересным для нас), коэффициент объемного расширения, средний коэффициент теплового расширения и т.п. [81].

Однако, для того, чтобы рассчитать коэффициенты теплового расширения, необходимо определить параметры элементарной ячейки исследуемого вещества при заданной температуре. Для этого использовали программу XRAY, с помощью которой индицировали рентгенограммы данного вещества и рассчитывали параметры элементарной ячейки, а по температурным изменениям этих параметров выявляли термические деформации, происходящие с образцом.



Рис. 2.6 а – Рентгеновский порошковый дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000; б – низкотемпературная приставка TTK-450 Anton Paar

Расчет коэффициентов теплового расширения производили с помощью программного обеспечения DTC. Для Построения 2D фигур теплового расширения применяли программный комплекс КТР-В2 [82], для 3D фигур использовали программное обеспечение Maple 2016 [83].

В данной работе были проведены низкотемпературные рентгеновские исследования изучаемых соединений в температурном интервале от 150 до 450 К. Запись рентгенограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Си K_{α} -излучение, съемка на отражение θ –2 θ) с шагом сканирования 0.02° в интервале от 5–60° с использованием низкотемпературной приставки Anton Paar TTK-450.

2.2. Методы обработки экспериментальных результатов

2.2.1. Теплоемкость

Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов вида:

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \sum a_i \cdot \left(\frac{T}{30}\right)^a, \qquad (2.12)$$

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \sum a_i \cdot \left(\ln \left(\frac{T}{30} \right) \right)^a, \qquad (2.13)$$

$$\ln C_{\rm p}^{\rm o} = \sum a_i \cdot \left(\ln \left(\frac{T}{30} \right) \right)^a, \qquad (2.14)$$

где n = 0, 1, 2, ..., k – целые числа.

Полиномы были подобраны так, чтобы относительное отклонение экспериментальных значений C_p^o от усредненной кривой $C_p^o = f(T)$ не превышало экспериментальной ошибки определения теплоемкости.

2.2.2. Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Во фрактальном варианте теории теплоемкости твердых тел Дебая [84-86] показатель степени при Т в функции теплоемкости обозначается как D и фрактальной размерностью. Фрактальная размерность *D* дает называется возможным оценить характер гетеродинамичности структуры исследуемого соединения. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [87, 88], для тел цепной структуры зависимость C_{p}^{o} от T в области пониженных температур пропорциональна T^{l} , твердых тел слоистой структуры – T^{2} , пространственной – *Т*³, т.е. для них значения *D* соответственно равны 1, 2, 3. Значения фрактальной размерности могут принимать дробные числа. При этом твердые тела имеют смешанные цепочечно-слоистую, слоистоструктуры. Например, пространственную другие. Значение Dоценивается И исходя ИЗ экспериментальных данных о низкотемпературной зависимости теплоемкости по наклону соответствующих прямолинейных участков графика $\ln C_v$ от $\ln T$, приняв, что при $T < 60 \text{ K } C_p^\circ = C_v$. Это следует, в частности из уравнения (2.15):

$$C_{\rm v} = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\theta_{\rm max})^D, \qquad (2.15)$$

где N – число частиц в молекуле, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D + 1) - \gamma$ -функция, $\xi(D + 1) - \xi$ -функция Римана, θ_{max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность, значение которой, в зависимости от структуры твердых тел, может варьироваться от 1 до 4 [89]. Обозначив в уравнении (2.15) $3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)$ как A, его можно записать в форме (2.16):

$$C_{\rm p}^{\rm o} = \mathbf{A} \left[\frac{\mathbf{T}}{\mathbf{\theta}_{\rm max}} \right]^{D}, \qquad (2.16)$$

2.2.3. Расчет стандартных термодинамических функций

Наиболее подробно методика расчета стандартных термодинамических функций описана в работах [90, 91]. Стандартные энтальпии, энтропии и функции Гиббса нагревания веществ рассчитывали по следующим уравнениям (2.17)-(2.19):

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = \int_{0}^{T_{u}} C_{p}^{\circ}(T, I) dT + \int_{T_{u}}^{T} C_{p}^{\circ}(T, II) dT , \quad (2.17)$$

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(0) + \int_{0}^{T_{u}} C_{p}^{\circ}(T, I) d\ln T + \int_{T_{u}}^{T} C_{p}^{\circ}(T, II) d\ln T , \quad (2.18)$$

$$G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) = \left[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0) \right] - TS^{\circ}(T) , \quad (2.19)$$

Где $C_{p}^{o}(T,I)$ и $C_{p}^{o}(T,II)$ - температурная зависимость теплоемкости вещества в модификации I и II соответственно при температуре *T*.

Из работы [92] ясно, что для любых кристаллических твердых тел значения $S^{\circ}(0)$ малы и находятся в пределах погрешностей измерений C_{p}° и расчетов $S^{\circ}(0)$, поэтому при расчете абсолютной энтропии веществ в кристаллическом состоянии нулевую (остаточную) энтропию принимали равной нулю.

Экстраполяцию от температуры начала измерений (6–7) К до 0 К проводили по функции теплоемкости Дебая:

$$C_{\rm p} = n \mathcal{D}(\theta_D / T), \qquad (2.20)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, а n и θ_D – специально подобранные параметры. Параметры подбирали так, чтобы с ними уравнение (2.20) описывало экспериментальные значения теплоемкости веществ в интервале от (6–7) К до 15 К с погрешностью в пределах ~1.5 %. При расчете функций принимали, что при T < (6–7) К уравнение (2.20) воспроизводит C_p° веществ с той же погрешностью.

2.2.4. Обработка результатов эксперимента по определению стандартной энтальпии сгорания и расчет стандартной энтальпии образования

Калориметрический опыт по измерению энергии сгорания исследуемых веществ проводили не менее 5–6 раз, при этом в каждом из опытов вычисляли с учетом поправок подъем температуры Δt . Количество энергии, выделяющееся в форме теплоты, определяли по следующей формуле:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{W} \cdot \Delta t, \tag{2.21}$$

где W – энергетический эквивалент калориметра.

Энергия сгорания вещества в условиях опыта, отнесенная к молю вещества, равна

$$\Delta_{\rm c}U = \frac{Q - m({\rm BCHOM.}) \cdot \Delta_{\rm c}U({\rm BCHOM.}) - q({\rm HNO}_3) + q({\rm HeHOJH.crop.})}{m} M$$
(2.22)

где m(вспом.) - масса вспомогательного вещества (хлопчатобумажная нить, используемая для зажигания; парафин), г; $\Delta_c U(вспом.)$ - энергия сгорания вспомогательного вещества, Дж/г; $q(HNO_3)$ - поправка на энергию образования раствора азотной кислоты, Дж; q(неполн.сгор.) - суммарная поправка на энергию образования Со₂P₂O₇, Дж; m -масса сжигаемого вещества, г; M - его молярная масса, г·моль⁻¹.

Для приведения измеренной величины $\Delta_c U$ к стандартным условиям ($\Delta_c U^\circ$) для опытов, проведенных на калориметре B-08, была применена формула Уошберна [69, 71]:

$$\pi = \frac{0.30 \cdot P}{-\Delta_c U / a} \cdot \left[-1 + 1.1 \left(\frac{b - 2c}{4a} \right) - \frac{2}{p} \right], \qquad (2.23)$$

где p - начальное давление кислорода в бомбе, атм (обычно 30 атм); $\Delta_c U/a$ – энергия сгорания углерода, содержащегося в сжигаемом веществе, ккал·моль⁻¹; a, b, c - индексы в химической формуле сжигаемого вещества.

Вычисленную по данной формуле (в процентах от $\Delta_c U$) величину поправки (π) прибавляли к величине – $\Delta_c U$, чтобы получить величину – $\Delta_c U^{\circ}$.

Погрешности окончательных результатов выражаются доверительным интервалом с вероятностью 95 %, вычисленным по формуле

$$\sigma = t \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n \cdot (n-1)}}, \qquad (2.24)$$

где *x_i* – результат *i*-того измерения, *x* – среднее значение измеренной величины, *n* – число измерений, *t* – критерий Стьюдента.

Обычно считают, что все участвующие в реакции газы при давлении 1 атм достаточно точно подчиняются уравнению состояния идеального газа, поэтому

$$\Delta_{\rm c} H^{\rm o}({\rm T}) = \varDelta_{\rm c} U^{\rm o}({\rm T}) + ({\rm n}_2 - {\rm n}_1) RT, \qquad (2.25)$$

где *n*₁ и *n*₂ – количество молей газа соответственно в левой и правой частях уравнения, выражающего процесс сгорания одного моля вещества:

 $C_{a}H_{b}O_{c}N_{d}$ (кр) + (a + b/4 – c/2) $O_{2}(\Gamma) \rightarrow aCO_{2}(\Gamma)$ + b/2 $H_{2}O(\pi)$ + d/2 $N_{2}(\Gamma)$, (2.26) где кр, ж, Γ – кристаллическое, жидкое и газообразное состояние соответственно.

Расчет стандартной энтальпии сгорания и образования для опытов, проведенных на модифицированном калориметре В-08МА, проводился по методике, описанной в работе [93]. Окончательная неопределенность энтальпии исследуемого соединения сгорания оценивали путем учета стандартных отклонений экспериментальной энергии сгорания этого соединения И вспомогательных материалов (хлопчатобумажная нить и полиэтилен), а также погрешности калибровки в соответствии с рекомендациями Олофссона [93]. Молярная масса исследуемого вещества рассчитывалась исходя из значений, указанных в работе [94], стандартные энтальпии образования H_2O , N_2 и CO_2 , необходимые для расчета конечной энтальпии образования взяты из [95].

2.2.5. Расчет стандартных термодинамических функций образования веществ

Стандартную энтальпию образования исследуемых соединений рассчитывали по значениям стандартной энтальпии сгорания вещества и стандартным энтальпиям образования продуктов сгорания (CO₂(г) [85], H₂O(ж) [96]):

$$\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(T, \, \mathcal{C}_{\rm a} \mathcal{H}_{\rm b} \mathcal{O}_{\rm c} \mathcal{N}_{\rm d}, \, \kappa p) = \mathbf{a} \cdot \Delta_{\rm f} H^{\rm o}(T, \, \mathcal{CO}_2, \, \mathbf{r}) + \mathbf{b}/2 \cdot \Delta_{\rm f} H^{\rm o}(T, \, \mathcal{H}_2 \mathcal{O}, \, \mathbf{x}) - \Delta_{\rm c} H^{\rm o}(T), \, (2.27)$$

Энтропию образования рассчитывали по абсолютным значениям энтропии веществ, S° (298.15), и литературным данным для углерода в форме графита С(гр) [96], газообразных водорода H₂(г) [96], кислорода O₂(г) [96], азота N₂(г) [96] при *T* = 298.15 К по уравнению (2.28):

$$\Delta_{\rm f} S^{\rm o}(298.15, \, {\rm C}_{\rm a} {\rm H}_{\rm b} {\rm O}_{\rm c} {\rm N}_{\rm d}, \, {\rm \kappa p}) = S^{\rm o}(298.15) - {\rm a} \cdot \varDelta_{\rm f} S^{\rm o}(298.15, \, {\rm C}, \, {\rm \Gamma p}) - {\rm b}/2 \cdot \Delta_{\rm f} S^{\rm o}(298.15, \, {\rm H}_2, \, {\rm \Gamma}) - {\rm c}/2 \cdot \Delta_{\rm f} S^{\rm o}(298.15, \, {\rm O}_2, \, {\rm \Gamma}) - {\rm d}/2 \cdot \Delta_{\rm f} S^{\rm o}(298.15, \, {\rm N}_2, \, {\rm \Gamma}), \, (2.28)$$

Стандартную функцию Гиббса образования ($\Delta_{\rm f} G^{\rm o}$) веществ при T = 298.15 К вычисляли по значениям $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}$ и $\Delta_{\rm f} S^{\rm o}$ по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta_{\rm f}G^{\rm o} = \Delta_{\rm f}H^{\rm o} - 298.15 \cdot \Delta_{\rm f}S^{\rm o} \tag{2.29}$$

2.3. Характеристики изученных образцов

Объектами исследования данной диссертационной работы являлись следующие витамины и витаминоподобные соединения группы В: рибофлавин (витамин B_2), никотиновая кислота (витамин B_3), мио-инозитол (витамин B_8), дигидрат фолиевой кислоты (витамин B_9), левокарнитин (витамин B_{11}), цианокобаламин (витамин B_{12}). Все исследуемые вещества были приобретены у таких компаний как Fluka, Sigma Aldrich и NutriVitaShop.

Согласно паспорту на реактив, все исследуемые соединения представляют собой индивидуальные кристаллические соединения с содержанием основного компонента не менее 99.9%. При этом все исследуемые вещества, за исключением витамина В₉ (дигидрат фолиевой кислоты), являются безводными. Содержание воды в дигидрате фолиевой кислоты определяли титрованием по Карлу Фишеру.

Для определения полиморфных форм изучаемых соединений с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_{α}-излучение) в диапазоне 20 от (5°–10°) до 60° с шагом сканирования 0,02° был проведен их рентгенофазовый анализ. По полученным данным было установлено, что рибофлавин, имеющий две модификации, находится в форме I [41], а цианокобалами, имеющий три полиморфные формы, находится в модификации, имеющей условное название «купленная».



Рис. 2.7 Рентгенограмма рибофлавина



Рис. 2.8 Рентгенограмма никотиновой кислоты



Рис. 2.9 Рентгенограмма мио-инозитола



Рис. 2.10 Рентгенограмма дигидрата фолиевой кислоты



Рис. 2.11 Рентгенограмма левокарнитина



Рис. 2.12 Рентгенограмма цианокобаламина

Таким образом, описанные выше методы исследования были использованы нами для изучения физико-химических свойств витаминов группы В.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Витамин В₂ – рибофлавин

Сведения о стандартных термодинамических функциях рибофлавина в литературе отсутствуют. Вследствие этого, нами впервые [98] была исследована температурная зависимость теплоемкости $C_{\rm p}^{\rm o}=f(T)$ изучаемого соединения в Проведена мультифрактальная обработка области 6-322 К. ланных по низкотемпературной (T < 50 K) теплоемкости и сделано заключение о типе топологии структуры. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций: $C_{n}^{o}(T), \quad [H^{o}(T)-H^{o}(0)],$ $[S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)]$ и $[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$ в интервале температур от $T \rightarrow 0$ до 322 К. Методом калориметрии сгорания в калориметре сжигания с изотермической оболочкой и статической бомбой определена энергия сгорания исследуемого соединения. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования рибофлавина при *T* = 298.15 K.

3.1.1. Теплоемкость

Измерение теплоемкости проводили в интервале температур от 6 до 322 К. Масса образца, загруженного В калориметрическую ампулу вакуумного адиабатического БКТ-3.0. 0.3779 калориметра составляла Г. 122 экспериментальных значения были получены в двух сериях экспериментов (Приложение, табл. 1). Теплоемкость образца варьировалась от 20% до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в диапазоне от 6 до 322 К. Методом наименьших квадратов установлены экспериментальные точки C_p в интервале температур 20-322 К, а также получены полиномиальные уравнения (уравнения (3.1) – (3.2)) зависимости теплоемкости от температуры. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т.д.), подобранные с помощью специальных программ, приведены в таблице 3.1.

 $C_{p}^{o} = A + B \cdot (T/30) + C \cdot (T/30)^{2} + D \cdot (T/30)^{3} + E \cdot (T/30)^{4} + F \cdot (T/30)^{5} + G \cdot (T/30)^{6} + H \cdot (T/30)^{7}$ (3.1)



Рисунок 3.1 Температурная зависимость теплоемкости рибофлавина

$$C_{p}^{o} = A + B \cdot ln(T/30) + C \cdot ln^{2}(T/30) + D \cdot ln^{3}(T/30) + E \cdot ln^{4}(T/30) + F \cdot ln^{5}(T/30) + + G \cdot ln^{6}(T/30) + H \cdot ln^{7}(T/30) + I \cdot ln^{8}(T/30) + J \cdot ln^{9}(T/30) + K \cdot ln^{10}(T/30) + L \cdot ln^{11}(T/30) + + M \cdot ln^{12}(T/30) + N \cdot ln^{13}(T/30) + O \cdot ln^{14}(T/30) + P \cdot ln^{15}(T/30) + Q \cdot ln^{16}(T/30)$$
(3.2)

<i>Т</i> , К	28-88	84-228	200-322
Полиномиальный	2	2	1
ТИП			
A / J	39.496328/ 237990.48	-24110.87/ 5401.426	650472.6351
B / K	57.541844/ 262521.52	97414.132/ -560.58502	-541748.6477
C / L	30.626419/ -1213173.1	-134767.007	192521.8858
D / M	176.57956/ 1435044.3	34595.47	-37832.58703
E / N	-496.96487/ -559655.31	98263.138	4440.40908
F/O	-3283.224/ -239150.84	-101594.62	-311.2899925
G / P	15934.76/ 278304	18493.249	12.06941506
H / Q	7230.3208/ -68815.08	26533.786	-0.1996650593
Ι	-152620.33	-19533.76	

Таблица 3.1 Коэффициенты в полиномах $C_p^{o} = f(T)$ для рибофлавина

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^{o} от усредненной кривой $C_p^{o} = f(T)$ составляло 0.15% в интервале от 6 до 40 K, 0.075% от 40 до 80 K и 0.050% в диапазоне от 80 до 322 K.

Молярная масса исследуемого соединения была рассчитана из таблицы атомных весов ИЮПАК [91].

Экспериментальные значения молярной теплоемкости рибофлавина в диапазоне от 6 до 322 К и усредняющая кривая зависимости $C_p^o = f(T)$ представлены на рисунке 3.1 Теплоемкость этого вещества постепенно увеличивается с повышением температуры и не проявляет каких-либо видимых аномалий.

3.1.2. Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Из экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости в диапазоне 20–40 К оценивали значение фрактальной размерности D рибофлавина. Было обнаружено, что значение D = 2, $\theta_{max} = 182.6$ К. При этих значениях D и θ_{max} уравнение (2.15) воспроизводит экспериментальные значения C_p^o в указанном

температурном диапазоне, с погрешностью \pm 0.93%. Значение *D* указывает на слоистую структуру исследуемого соединения [87–88, 100–101].

3.1.3. Стандартные термодинамические функции

Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 3.2.) рибофлавина его значения C_p^{o} экстраполировались от начальной температуры измерения (приблизительно 7 К) до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая [102]:

$$C_{\rm p} = nD(\theta_{\rm p}/T) \tag{3.3}$$

где D – символ функции Дебая, n = 3 и $\theta_{\rm D}$ (C₁₇H₂₀N₄O₆) = 83.0 К – специально выбранные параметры. Уравнение (3.3) описывает экспериментальные значения $C_{\rm p}^{\rm o}$ соединения между 7 и 10 К с погрешностью 2.15%.

При расчете функций предполагалось, что уравнение (3.3) воспроизводит значения C_p° рибофлавина при T < 7 К с той же ошибкой. Подробная методика расчета функций описана в разделе 2.2.3. данной работы. Ошибка значений функции для рибофлавина составила ±1% при T < 40 K, ±0,5% между 40 и 80 K, ±0,2% в диапазоне от 80 до 322 K.

Таблица 3.2 Термодинамические функции кристаллического рибофлавина; M = 376.3682 г·моль⁻¹, $p^{\circ} = 0.1$ МПа

<i>Т</i> , К	$C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{p}}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль ⁻¹
0	0	0	0	0
1	0.0523	0.000020	0.0261	0.00000900
2	0.209	0.000100	0.105	0.0000700
3	0.470	0.000500	0.235	0.000235
4	0.836	0.00110	0.418	0.000558
5	1.310	0.00220	0.653	0.00109
6	1.880	0.00380	0.941	0.00188
7	2.650	0.00600	1.280	0.00299
8	3.250	0.00900	1.660	0.00433
9	4.080	0.0125	2.100	0.00634
10	5.100	0.0172	2.580	0.00863
15	12.00	0.05920	5.898	0.02926
20	20.35	0.1398	10.48	0.06971

<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{o}(T)-H^{o}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль ⁻¹
25	29.50	0.2636	15.97	0.1355
30	39.49	0.4363	22.23	0.2307
35	49.35	0.6584	29.06	0.3587
40	59.26	0.9300	36.30	0.5220
45	68.91	1.251	43.84	0.7222
50	78.34	1.619	51.59	0.9607
60	97.31	2.497	67.55	1.556
70	114.4	3.558	83.87	2.313
80	132.0	4.788	100.3	3.234
90	149.6	6.196	116.8	4.319
100	165.2	7.771	133.4	5.570
110	180.4	9.499	149.9	6.987
120	195.0	11.38	166.2	8.567
130	209.2	13.40	182.4	10.31
140	223.3	15.56	198.4	12.21
150	237.5	17.86	214.3	14.28
160	251.7	20.31	230.1	16.50
170	265.7	22.90	245.7	18.88
180	279.4	25.62	261.3	21.41
190	293.0	28.48	276.8	24.10
200	306.7	31.48	292.2	26.95
210	320.5	34.62	307.5	29.95
220	334.7	37.89	322.7	33.10
230	348.2	41.31	337.9	36.40
240	361.5	44.86	353.0	39.86
250	375.1	48.54	368.0	43.46
260	389.1	52.36	383.0	47.22
270	403.0	56.32	397.9	51.12
273.15	407.4	57.60	402.6	52.38
280	416.6	60.42	412.8	55.17
290	429.9	64.65	427.7	59.38
298.15	441.1	68.20	439.8	62.91
310	458.6	73.53	457.3	68.23
320	472.1	78.19	472.1	72.87
322	474.1	79.13	475.0	73.82

Таблица 3.2 Продолжение

 $\overline{u_{\rm r}(C_p^{\circ}(T))} = \pm 2\% (5 < {\rm T} < 20 \text{ K}); \pm 0.5\% (20 < {\rm T} < 40 \text{ K}); \pm 0.2\% ({\rm T} > 40 \text{ K}), u_{\rm r} = \pm 1\% ({\rm T} < 40 \text{ K}); \pm 0.5\% (40 < {\rm T} < 80 \text{ K}); \pm 0.2\% (80 < {\rm T} < 346 \text{ K}), u_{\rm r}({\rm p}) = \pm 1\% ({\rm P} = 0.68).$

3.1.4. Энергия и энтальпия сгорания

Для определения энергии сгорания рибофлавина было проведено шесть опытов по его сжиганию в калориметрической бомбе. Масса образца и другие данные эксперимента приведены в таблице 3.3.

Подробная методика подготовки и проведения опыта описана в разделе 2.1.2. данной диссертационной работы.

Таблица 3.3 Экспериментальные данные по энергии сгорания рибофлавина при T =298.15K

Величина	Эксперимент					
	1	2	3	4	5	6
та пара пара та пара пара та п	0.07221	0.06398	0.06238	0.04761	0.06652	0.06814
т _{пар} , г ^а	0.3149	0.2615	0.3131	0.1714	0.2387	0.2401
m_{xH} , Γ^{a}	0.0065	0.0059	0.0052	0.0051	0.0051	0.0050
W, Дж∙г ^{-1б}	76057	76057	76057	76057	76057	76057
$\Delta R + \Delta (\Delta R)^{B} (\Omega)$	0.215552	0.180295	0.211404	0.119977	0.166798	0.168091
$-\Delta_{\rm c} U_{\Sigma}$ г, Дж	16394.2	13712.6	16078.7	9124.9	12686.3	12784.2
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm пар}^{-\alpha}$, Дж	14719.7	12228.2	14635.2	8011.9	11157.9	11223.2
$-\Delta_{ m c} U_{ m xH}$, Дж	108.8	98.7	87.0	85.4	85.4	83.7
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm HNO3}^{\ \ e}$, Дж	6.4	3.3	7.5	4.1	7.5	6.7
π ^ж , Дж	17.3	17.3	17.3	17.2	17.3	17.3
$-\Delta_{\rm c} U^3$, Дж $\cdot \Gamma^{-1}$	21594.0	21606.6	21625.0	21498.2	21581.1	21582.3
$-\Delta_{ m c}\overline{U}$, Дж \cdot г $^{-1}$	21581 ± 36					

 $-\Delta_{\rm c}\overline{U} = 21581 \pm 36 \,\,\text{Дж} \cdot \Gamma^{-1} = 8121 \pm 13 \,\,\text{к}\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, средняя энергия сгорания рибофлавина. $-\Delta_{\rm c}U^{\circ} = 8116 \pm 13 \text{ кДж моль}^{-1}$, энергия сгорания рибофлавина при стандартном давлении. ^а m_{в-ва}, m_{пар}., m_{хн} – массы исследуемого вещества, парафина и хлопчатобумажной нити. ⁶ W – энергетический эквивалент калориметра.

^в $\Delta R + \Delta (\Delta R)$ – изменение сопротивления платинового термометра с поправкой на теплообмен. ^г $\Delta_{c}U_{\Sigma}$ – общая энергия, выделяемая входе эксперимента.

^{*д*} $\Delta_{c}U_{пар}^{-}$, $\Delta_{c}U_{xh}^{-}$ количество энергии, выделяющееся при сжигании парафина и хлопковой нити. $^{e}\Delta_{c}U_{\rm HNO3}$ – энергия образования азотной кислоты.

^ж *п* – поправка Уошберна.

 $^{3}\Delta_{c}U$ – энергия, выделяемая при горении рибофлавина.

В результате эксперимента была определена энергия и энтальпия сгорания рибофлавина при T = 298.15 К и стандартном давлении. Приняли, что реакция, протекающая в бомбе, имеет следующий вид:

$$C_{17}H_{20}N_4O_6(\kappa p) + 19 \cdot O_2(\Gamma) \rightarrow 17 \cdot CO_2(\Gamma) + 10 \cdot H_2O(\kappa) + 2 \cdot N_2(\Gamma)$$
 (3.4)

В скобках физические приведены состояния реагентов: (кр) кристаллическое; (г) – газообразное; (ж) – жидкость.

Стандартная энтальпия сгорания рибофлавина, при расчете которой использовали поправку Уошберна, составила – $\Delta_c H^o(298.15, C_{17}H_{20}N_4O_6, \kappa p) = 8116$ $\pm 13 \ \kappa \ Дж \cdot моль^{-1}$.

3.1.5. Стандартные термодинамические функции образования

Данные по энтальпии сгорания кристаллического рибофлавина и данные о стандартных энтальпиях образования газообразного CO_2 и жидкой воды [95] использовались для оценки энтальпии образования исследуемого соединения при T = 298.15 К и p = 0,1 МПа (таблица 3.4).

Энтропию образования рассчитывали по абсолютному значению энтропии рибофлавина S° (298.15) и литературным данным для углерода в форме графита С(гр) [95], газообразных водорода H₂(г) [95], кислорода O₂(г) [95], азота N₂(г) [95] при T = 298.15 К по методике, описанной ранее в разделе 2.2.5.

Функция Гиббса образования $\Delta_{f}G^{\circ}$ рибофлавина оценивалась по значениям $\Delta_{f}H^{\circ}$ и $\Delta_{f}S^{\circ}$ (таблица 3.4.). Значения соответствуют следующему процессу:

$$17 \cdot C(\Gamma p) + 10 \cdot H_2(\Gamma) + 2 \cdot N_2(\Gamma) + 3 \cdot O_2(\Gamma) \to C_{17} H_{20} N_4 O_6(\kappa p),$$
(3.5)

где в скобках указаны физические состояния реагентов: (гр) - графит; (г) - газообразное; (кр) - кристаллическое.

Таблица 3.4 Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования рибофлавина при *T* = 298.15 К и *p* = 0.1MPa

Соединение	$-\Delta_{\rm c} H^{\rm o}$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\mathrm{o}}$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_{\rm f}S^{\rm o}$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-\Delta_{\mathrm{f}}G^{\mathrm{o}}$, кДж·моль ⁻¹
$C_{17}H_{20}N_4O_6$	8116 ± 13	1432 ± 13	1961 ± 3	847 ± 14

3.1.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термический анализ, методика проведения которого описана в разделе 2.1.4. настоящей работы, позволил установить некоторые особенности процессов, происходящих в исследуемом соединении при нагревании.

На рисунке 3.2 представлена кривая ДСК рибофлавина, где наблюдается эндотермический эффект при *T* = 571 К. Этот эффект связан с плавлением и разложением исследуемого соединения.



Рис. 3.2 ДСК кривая рибофлавина

3.2. Витамин В₃ – никотиновая кислота

Литературные сведения о стандартной энтропии и функции Гиббса образования никотиновой кислоты отсутствуют. Вследствие этого нами впервые была исследована температурная зависимость теплоемкости $C_p^{o} = f(T)$ изучаемого соединения в области 5-346 К. Проведена мультифрактальная обработка данных по низкотемпературной (T < 50 K) теплоемкости и сделано заключение о типе топологии структуры. Экспериментальные данные были использованы для термодинамических функций: $C_{\rm p}^{\rm o}(T)$, $[H^{\rm o}(T)-H^{\rm o}(0)]$, расчета стандартных $[S^{o}(T)-S^{o}(0)]$ и $[G^{o}(T)-H^{o}(0)]$ в интервале температур от $T \to 0$ до 346 К. Проведен термодинамический анализ реакций с участием никотиновой кислоты. С помощью низкотемпературной рентгеновской дифракции определены коэффициенты теплового расширения исследуемого соединения [103].

3.2.1. Теплоемкость

Измерение теплоемкости проводили в интервале температур от 5 до 346 К. Macca образца, загруженного в калориметрическую ампулу вакуумного БКТ-3.0, 194 адиабатического калориметра 0.5812 Г. составляла экспериментальных значения были получены в двух сериях экспериментов (Приложение, табл. 2). Теплоемкость образца варьировалась от 20% до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в диапазоне от 5 до 346 К. Методом наименьших квадратов установлены экспериментальные точки $C_{\rm p}^{\rm o}$ в интервале температур 20-322 К, а также получены полиномиальные уравнения (уравнения (3.6) – (3.7)) зависимости теплоемкости от температуры. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т.д.), подобранные с помощью специальных программ, приведены в таблице 3.5.

$$C_{p}^{o} = A_{1} + B_{1} \cdot (T/30) + C_{1} \cdot (T/30)^{2} + D_{1} \cdot (T/30)^{3} + E_{1} \cdot (T/30)^{4} + F_{1} \cdot (T/30)^{5} + G_{1} \cdot (T/30)^{6} + H_{1} \cdot (T/30)^{7} + I_{1} \cdot (T/30)^{8} + J_{1} \cdot (T/30)^{9} + K_{1} \cdot (T/30)^{10}$$
(3.6)

$$ln C_{p}^{o} = A_{2} + B_{2} \cdot ln(T/30) + C_{2} \cdot ln^{2}(T/30) + D_{2} \cdot ln^{3}(T/30) + E_{2} \cdot ln^{4}(T/30) + F_{2} \cdot ln^{5}(T/30) + G_{2} \cdot ln^{6}(T/30) + H_{2} \cdot ln^{7}(T/30) + I_{2} \cdot ln^{8}(T/30) + J_{2} \cdot ln^{9}(T/30) + K_{2} \cdot ln^{10}(T/30) + L_{2} \cdot ln^{11}(T/30) + M_{2} \cdot ln^{12}(T/30)$$

$$(3.7)$$

<i>Т</i> , К	6-30	21-340
Полиномиальный	1	2
ТИП		
А	66.9745638	2.83984654
В	-1622.67737	1.68165294
С	16964.8659	-0.788877582
D	-100668.875	-0.428692216
E	375944.972	2.65296381
F	-922742.112	-1.71571097
G	1510418.59	-6.46282196
Н	-1632128.75	15.0218786
Ι	1117188.97	-14.7918186
J	-438587.497	8.14975498
Κ	75182.5902	-2.60954659
L		0.454907938
М		-0.0334646544

Таблица 3.5 Коэффициенты в полиномах $C_p^{o} = f(T)$ для никотиновой кислоты

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^{o} от усредненной кривой $C_p^{o} = f(T)$ составляло 0.15% в интервале от 5 до 40 K, 0.075% от 40 до 80 K и 0.050% в диапазоне от 80 до 346 K.

Молярная масса исследуемого соединения была рассчитана из таблицы атомных весов ИЮПАК [99].

Экспериментальные значения молярной теплоемкости никотиновой кислоты в диапазоне от 5 до 346 К и усредняющая кривая зависимости $C_p^o = f(T)$ представлены на рисунке 3.3. Теплоемкость этого вещества постепенно увеличивается с повышением температуры и не проявляет каких-либо видимых аномалий.

Ранее исследование температурной зависимости теплоемкости никотиновой кислоты уже проводились, результаты данных исследований представлены в разделе 1.2.1. настоящей работы. Дополнительно хотелось бы отметить, что результаты нашего эксперимента согласуются с результатами,


Рис. 3.3 Температурная зависимость теплоемкости никотиновой кислоты

представленными в работе [25], а разница в теплоемкости не превышает 9%. Температурная зависимость теплоемкости никотиновой кислоты при температурах жидкого гелия была изучена впервые.

3.2.2. Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Из экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости в диапазоне 25–50 К оценивали значение фрактальной размерности D никотиновой кислоты. Было обнаружено, что значение D = 2.2, $\theta_{max} = 192.7$ К. При этих значениях D и θ_{max} уравнение (2.15) воспроизводит экспериментальные значения C_p^{o} в указанном температурном диапазоне, с погрешностью $\pm 0.17\%$. Значение D указывает на слоистую структуру исследуемого соединения [87–88, 100–101].

3.2.3. Стандартные термодинамические функции

Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 3.6) никотиновой кислоты его значения C_p^{o} экстраполировались от начальной температуры измерения (приблизительно 7 К) до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая (уравнение 3.3). Где n = 3 и $\theta_p(C_5H_4N-COOH) = 108.7$ К. Уравнение (3.3) описывает экспериментальные значения C_p^{o} соединения между 7 и 14 К с погрешностью 1.89%.

При расчете функций предполагалось, что уравнение (3.3) воспроизводит значения C_p^o никотиновой кислоты при T < 7 K с той же ошибкой. Подробная методика расчета функций описана в разделе 2.2.3. данной работы. Ошибка значений функции для никотиновой кислоты составила ±1% при T < 40 K, ±0,5% между 40 и 80 K, ±0,2% в диапазоне от 80 до 346 K.

Таблица 3.6 Термодинамические функции кристаллического никотиновой кислоты; M = 123.1094 г·моль⁻¹, $p^{\circ} = 0.1$ МПа

<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹
0	0	0	0	0
1	0.0015	0.0000004	0.0005	0.00000013
2	0.0121	0.0000061	0.0040	0.0000020

<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹
3	0.0409	0.000031	0.0136	0.000010
4	0.0968	0.000097	0.0323	0.000032
5	0.1891	0.00024	0.0630	0.000079
6	0.3359	0.00049	0.1089	0.00016
7	0.5397	0.00098	0.1788	0.00027
8	0.7924	0.0016	0.2634	0.00052
9	1.099	0.0026	0.3747	0.00082
10	1.480	0.0038	0.5086	0.0013
15	4.221	0.0177	1.592	0.0062
20	7.998	0.0477	3.297	0.0182
25	12.34	0.0985	5.543	0.0401
30	17.11	0.1720	8.212	0.0744
35	21.76	0.2693	11.20	0.1228
40	26.08	0.3890	14.39	0.1867
45	30.14	0.5297	17.70	0.2669
50	33.99	0.6901	21.08	0.3639
60	40.99	1.066	27.91	0.6088
70	47.00	1.507	34.69	0.9219
80	52.23	2.003	41.32	1.302
90	56.95	2.549	47.75	1.748
100	61.37	3.141	53.98	2.256
110	65.59	3.776	60.02	2.826
120	69.67	4.453	65.91	3.456
130	73.64	5.169	71.64	4.144
140	77.53	5.925	77.24	4.889
150	81.39	6.720	82.72	5.689
160	85.26	7.553	88.10	6.543
170	89.19	8.425	93.38	7.450
180	93.23	9.337	98.60	8.410
190	97.40	10.29	103.7	9.422
200	101.7	11.29	108.9	10.48
210	106.3	12.33	113.9	11.60
220	110.9	13.41	119.0	12.76
230	115.8	14.54	124.0	13.98
240	120.8	15.73	129.0	15.24
250	125.8	16.96	134.1	16.56
260	131.0	18.24	139.1	17.93
270	136.3	19.58	144.2	19.34
273.15	137.9	20.01	145.7	19.80
280	141.6	20.97	149.2	20.81
290	146.9	22.41	154.3	22.33
298.15	151.3	23.63	158.4	23.60
300	152.3	23.91	159.3	23.89
310	157.7	25.46	164.4	25.51
320	163.1	27.06	169.5	27.18
330	168.5	28.72	174.6	28.90

Таблица 3.6 продолжение

<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}^{\rm o}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$			
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹			
340	174.0	30.43	179.7	30.67			
346	177.3	31.49	182.8	31.76			
$u_r(C_p^{\circ}(T)) = \pm 2\%$ (5 < T < 20 K); $\pm 0.5\%$ (20 < T < 40 K); $\pm 0.2\%$ (T > 40 K), u_r (величина функции)							

Таблица 3.6 продолжение

3.2.4. Стандартные термодинамические функции образования

 $=\pm 1\%$ (T < 40 K); $\pm 0.5\%$ (40 < T < 80 K); $\pm 0.2\%$ (80 < T < 346 K)., $u_{\rm r}({\rm p}) = \pm 1\%$ (P = 0.68).

Энтропию образования рассчитывали по абсолютному значению энтропии никотиновой кислоты S° (298.15) и литературным данным для углерода в форме графита С(гр) [89], газообразных водорода H₂(г) [95], кислорода O₂(г) [95], азота N₂(г) [95] при *T* = 298.15 К по методике, описанной ранее в разделе 2.2.5. Значения соответствуют следующему процессу:

$$6 \cdot C(rp) + 2.5 \cdot H_2(r) + 0.5 \cdot N_2(r) + O_2(r) \rightarrow C_5 H_4 N - COOH (\kappa p),$$
 (3.8)

где в скобках указаны физические состояния реагентов: (гр) – графит; (г) – газообразное; (кр) – кристаллическое.

Энтальпия образования никотиновой кислоты была рассчитана в работе [22] (табл. 3.7).

Полученные значения стандартных энтальпий и энтропий образования были использованы для расчета стандартной функции Гиббса образования никотиновой кислоты при 298 К по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Её величина представлена в таблице 3.7.

Таблица 3.7 Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования никотиновой кислоты при *T* = 298.15 К и *p* = 0.1MPa

Соединение	$-\Delta_{\mathrm{f}} H^{\mathrm{o}}$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_{\rm f}S^{\rm o}$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-\Delta_{\mathrm{f}}G^{\mathrm{o}}$, кДж·моль ⁻¹
C ₅ H ₄ N–COOH	344.9 ± 0.9	503 ± 3	195 ± 2

3.2.5. Термодинамический анализ реакций с участием никотиновой кислоты

Никотиновую кислоту в промышленных масштабах получают путем окисления 2-метил-5-этилпиридина или 3-метилпиридина (β-пиколина) [104]. Использование β-пиколина в качестве исходного сырья является коммерчески оправданным, поскольку цена 2-метил-5-этилпиридина в среднем в 2 раза выше, чем у β-пиколина, и практически соответствует цене на никотиновую кислоту.

$$(\kappa p) + 1.5 \cdot O_2 (\Gamma) \rightarrow (\kappa p) + H_2 O (\pi)$$

 $\Delta_{\rm r} H^{\rm o}(298.15) = -692 \pm 1 \ {\rm KДж \cdot MOЛЬ}^{-1}; \ \Delta_{\rm r} G^{\rm o}(298.15) = -604 \pm 3 \ {\rm KДж \cdot MOЛЬ}^{-1}.$

Данная реакция является экзотермической, а значит термодинамически разрешена даже при возможных изменениях агрегатного состояния реагентов и продуктов реакции.

Еще одним из возможных способов получения никотиновой кислоты является её синтез их хинолина [105] с помощью окислительного расщепления последнего с получением пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты. Однако пиридин-2,3-дикарбоновая кислота подвергается декарбоксилированию, в результате чего образуется никотиновая кислота. Следовательно, общая реакция (без промежуточной ступени) может быть записана следующим образом:

$$(\kappa p) + 4.5 \cdot O_2(\Gamma) \rightarrow (\kappa p) + 3 \cdot CO_2(\Gamma) + H_2O$$

 $\Delta_{\rm r} H^{\rm o}(298.15) = -1953 \pm 2 \ \kappa \mbox{Дж-моль}^{-1}; \ \Delta_{\rm r} G^{\rm o}(298.15) = -1871 \pm 4 \ \kappa \mbox{Дж-моль}^{-1}.$

Данная реакция также термодинамически разрешена и является перспективной для препаративной химии.

Теперь рассмотрим возможную гипотетическую реакцию гидролиза никотинамида [106] в никотиновую кислоту.

$$\begin{array}{c} \overbrace{\textbf{K}p)}^{\textbf{CONH}_2} + H_2O(\textbf{K}) \\ \overbrace{\textbf{K}p)}^{\textbf{K}} (\textbf{K}p) \end{array} + NH_3(\textbf{K}) \\ \end{array}$$

 $\Delta_r H^{\circ}(298.15) = 30 \pm 3 \text{ кДж-моль}^{-1}.$

Данная реакция является эндотермической, но величина энтальпии реакции настолько мала, что значение функции Гиббса этой реакции будет очень сильно зависеть от энтропийного слагаемого. К сожалению, функцию Гиббса реакции пока невозможно вычислить из-за отсутствия функции Гиббса образования никотинамида. Следовательно, утверждение, что никотиновая кислота не может быть непосредственно преобразована в никотинамид [107] пока не нашло подтверждения.

3.2.6. Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия позволяет установить ряд особенностей процессов, проходящих в соединениях при нагревании, и дает возможность оценить тепловое расширение исследуемого вещества вдоль различных кристаллографических направлений. Подробная методика проведения эксперимента, его условия и методика обработки результатов приведены в разделе 2.1.5. настоящей работы.

Целью исследования соединения данным методом являлось получение коэффициентов его теплового расширения.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки представлена на рисунке 3.4, значения данных параметров, коэффициенты теплового расширения и плотности приведены в таблице 3.8. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки описываются следующими полиномами:

> $a = 3.956 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 3.88482 \cdot 10^{-4} \cdot T + 7.30487 (150 \le T \le 425 \text{ K})$ $b = 6.2817 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 4.05794 \cdot 10^{-4} \cdot T + 11.60223 (150 \le T \le 425 \text{ K})$ $c = 1.55045 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 8.1159 \cdot 10^{-5} \cdot T + 7.15296 (150 \le T \le 425 \text{ K})$ $\beta = 6.1099 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1.20461 \cdot 10^{-2} \cdot T + 116.3819 (150 \le T \le 425 \text{ K})$ $V = 1.3462 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 3.2271 \cdot 10^{-2} \cdot T + 543.831 (150 \le T \le 425 \text{ K}).$

Параметры элементарной ячейки с увеличением температуры изменяются в соответствии с поведением наиболее характерным для моноклинных элементарных ячеек. Например, мы наблюдаем уменьшение моноклинного угла и имеем тенденцию к формированию прямого угла с ростом температуры. Такое поведение характерно для моноклинных ячеек.

<i>T</i> , K	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	β, °	V, Å ³	ρ , Γ ·cm ⁻³
150	7.244 (12)	11.682 (21)	7.174 (6)	114.6 (1)	551.9 (7)	1.481
175	7.242 (10)	11.688 (17)	7.186 (5)	114.5 (1)	553.6 (6)	1.477
200	7.230 (10)	11.710 (16)	7.201 (5)	114.3 (1)	555.8 (6)	1.471
225	7.219 (8)	11.724 (14)	7.216 (4)	114.0 (1)	557.8 (5)	1.465
250	7.210 (10)	11.742 (18)	7.229 (5)	113.8 (1)	560.0 (6)	1.460
275	7.202 (12)	11.755 (21)	7.245 (6)	113.6 (1)	562.2 (7)	1.454
300	7.191 (16)	11.793 (28)	7.270 (8)	113.3 (1)	566.2 (9)	1.444
325	7.181 (18)	11.815 (33)	7.290 (10)	113.1 (2)	569.0 (11)	1.436
350	7.172 (22)	11.826 (39)	7.309 (11)	112.8 (2)	571.5 (13)	1.430
375	7.165 (20)	11.845 (37)	7.340 (11)	112.7 (2)	574.9 (13)	1.422
400	7.160 (18)	11.855 (33)	7.378 (9)	112.5 (2)	578.5 (11)	1.413
425	7.145 (20)	11.890 (33)	7.394 (13)	112.5 (2)	581.6 (13)	1.406
<i>T</i> , K	$\alpha_a \cdot 10^5$, K ⁻¹	$\alpha_b \cdot 10^5$, K ⁻¹	$\alpha_c \cdot 10^5$, K ⁻¹	$\alpha_{\beta} \cdot 10^5$, K ⁻¹	$\alpha_V \cdot 10^5$, K ⁻¹	
150	-5.2	5.1	5.4	-8.9	13.4	
175	-5.2	5.4	6.4	-8.7	14.5	
200	-5.2	5.6	7.5	-8.4	15.5	
225	-5.1	5.9	8.6	-8.2	16.5	
250	-5.1	6.1	9.6	-7.9	17.5	
275	-5.1	6.4	10.6	-7.7	18.5	
300	-5.1	6.6	11.7	-7.4	19.6	
325	-5.1	6.9	12.7	-7.1	20.6	
350	-5.0	7.2	13.7	-6.9	21.6	
375	-5.0	7.4	14.7	-6.6	22.6	
400	-5.0	7.7	15.7	-6.4	23.6	
425	-5.0	7.9	16.7	-6.1	24.6	

Таблица 3.8 Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения никотиновой кислоты

Стандартные неопределенности: u(T) = 1 K, u(a) = 0.022 Å, u(b) = 0.039 Å, u(c) = 0.011 Å, $u(\beta) = 0.2^{\circ}$, u(V) = 0.003 Å³, $u(\rho) = 0.003$ г·см⁻³, $u_r(p) = \pm 1\%$ (P = 0.68).

Тепловое расширение никотиновой кислоты является анизотропным, и его коэффициент теплового расширения существенно зависят от температуры. Наиболее наглядно анизотропию теплового расширения демонстрируют фигуры теплового расширения, представленные на рисунке 3.5, позволяющие детально описать поведение соединения в широком интервале температур. Длина радиус вектора, проведенного из начала координат к границе фигуры равна величине коэффициента теплового расширения в данном направлении.



Рис. 3.4 Зависимость параметров элементарной ячейки витамина B₃ от температуры



Рис. 3.5 2D и 3D фигуры теплового расширения никотиновой кислоты.

Мы обнаружили, что анизотропия теплового расширения возрастает с повышением температуры (рис.3.5), а вдоль кристаллографической оси *а* происходит сжатие структуры. Для построения 3D диаграммы теплового расширения использовали программное обеспечение Maple 16 [108] (рис. 3.5). Данные фигуры позволяют представить анизотропию теплового расширения изучаемого соединения при определенной температуре. Мы наблюдаем значительное увеличение фигур теплового расширения, что указывает на наличие низкоэнергетических водородных связей между молекулами в кристалле никотиновой кислоты.

Кроме того, мы рассчитали температурную зависимость плотности кристалла никотиновой кислоты на основе температурной зависимости объема элементарной ячейки. Плотность никотиновой кислоты ($\rho = 1,47 \ r \cdot cm^{-3}$) ранее была оценена в работе [19], наши результаты хорошо согласуются с данным значением.

3.3. Витамин В₈ – мио-инозитол

Согласно литературным данным, физико-химические свойства миоинозитола ранее не были изучены. В связи с этим нами [109] была исследована температурная зависимость теплоемкости $C_p^o = f(T)$ изучаемого соединения в области 8-340 К. Данные по низкотемпературной теплоемкости (T < 50 K) обработаны с помощью фрактальной теории теплоемкости твердых тел Дебая, оценена фрактальная размерность исследуемого соединения. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций: $C_{p}^{o}(T)$, $[H^{o}(T)-H^{o}(0)]$, $[S^{o}(T)-S^{o}(0)]$ и $[G^{o}(T)-H^{o}(0)]$ в интервале температур от $T \to 0$ до 322 К. Методом калориметрии сгорания в калориметре сжигания с изотермической оболочкой и статической бомбой определена энергия сгорания мио-инозитола. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования витамина B_8 при T = 298.15 K. С помощью низкотемпературной рентгенографии определены коэффициенты теплового расширения. Кроме того, методом пьезоэлектрического микровзвешивания была определена молярная энтальпия сублимации мио-инозитола.

3.3.1. Теплоемкость

Измерение теплоемкости проводили в интервале температур от 8 до 340 К. Macca образца, загруженного в калориметрическую ампулу вакуумного адиабатического калориметра БКТ-3.0, составляла 0.5418 Г. 183 экспериментальных значения были получены в двух сериях экспериментов (Приложение, табл. 3). Теплоемкость образца варьировалась от 20% до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в диапазоне от 8 до 340 К. Методом наименьших квадратов установлены экспериментальные точки С_р в интервале температур 8.5-340 К, а также получены полиномиальные уравнения (уравнения (3.9) – (3.10)) зависимости теплоемкости от температуры. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т.д.), подобранные с помощью специальных программ, приведены в таблице 3.9.

$$C_{p}^{o} = \mathbf{A} + \mathbf{B} \cdot (\mathbf{T}/30) + \mathbf{C} \cdot (\mathbf{T}/30)^{2} + \mathbf{D} \cdot (\mathbf{T}/30)^{3} + \mathbf{E} \cdot (\mathbf{T}/30)^{4} + \mathbf{F} \cdot (\mathbf{T}/30)^{5} + \mathbf{G} \cdot (\mathbf{T}/30)^{6}$$
(3.9)

$$ln C_{p}^{o} = A + B \cdot ln(T/30) + C \cdot ln^{2}(T/30) + D \cdot ln^{3}(T/30) + E \cdot ln^{4}(T/30) + F \cdot ln^{5}(T/30) + G \cdot ln^{6}(T/30) + H \cdot ln^{7}(T/30) + I \cdot ln^{8}(T/30)$$
(3.10)

<i>Т</i> , К	8.5-50	40-340	
Полиномиальный	2	1	
ТИП			
А	2.75883052	2.74353336	
В	1.50843836	7.33676608	
С	-0.387259434	8.38636574	
D	$-3.92957686 \cdot 10^{-2}$	-1.88654864	
E	-0.130532770	0.207067559	
F	$-4.33058693 \cdot 10^{-2}$	$-1.10546683 \cdot 10^{-2}$	
G	0.408506536	$2.30121114 \cdot 10^{-4}$	
Н	1.19473626		
Ι	0.636570563		

Таблица 3.9 Коэффициенты в полиномах $C_p^o = f(T)$ для мио-инозитола

Разделение температурной зависимости теплоемкости на 2 интервала способствует лучшему сглаживанию экспериментальной кривой. Их среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^o от усредненной кривой $C_p^o = f(T)$ составляло 0.15% в интервале от 8 до 40 K, 0.075% от 40 до 80 K и 0.050% в диапазоне от 80 до 340 K (рисунок 3.6).

Отклонение от сглаженной кривой, %



Рис. 3.6 Отклонение температурной зависимости мио-инозитола от сглаженной кривой



Рис. 3.7 Температурная зависимость теплоемкости мио-инозитола

Молярная масса исследуемого соединения была рассчитана из таблицы атомных весов ИЮПАК [99].

Экспериментальные значения молярной теплоемкости мио-инозитола в диапазоне от 8 до 340 К и усредняющая кривая зависимости $C_{\rho}^{\circ} = f(T)$ представлены на рисунке 3.7. Теплоемкость этого вещества постепенно увеличивается с повышением температуры, не наблюдается каких-либо аномалий. Следует отметить, что температурные зависимости теплоемкости мио-инозита и α -D-глюкозы [110], которая имеет такой же химический состав, как инозитол, в интервале температур 10–25 К и 160–340 К практически совпадают (рисунок 3.8). Различия в теплоемкости соединений в интервале температур 25–160 К обусловлены различием в структуре соединений и числом водородных связей в кристаллах. Следует отметить, что разница между теплоемкостью мио-инозита и α -D-глюкозы достигает 15% в интервале температур 25–160 К [109].



Рис. 3.8 Сравнение низкотемпературной теплоемкости мио-инозитола (круглые точки) и α-D-глюкозы (квадратные точки)

3.3.2. Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Из экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости в диапазоне 25–50 К оценивали значение фрактальной размерности D миоинозитола. Было обнаружено, что значение D = 1.5, $\theta_{\text{max}} = 271.5$ К. При этих значениях D и θ_{max} уравнение (2.15) воспроизводит экспериментальные значения C_p° в указанном температурном диапазоне, с погрешностью $\pm 0.34\%$. Значение D указывает на цепочечную структуру исследуемого соединения [87–88, 100–101].

3.3.3. Стандартные термодинамические функции

Для расчета стандартных термодинамических функций (таблица 3.10) миоинозитола его значения C_p° экстраполировались от начальной температуры измерения (приблизительно 9 К) до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая (уравнение 3.3). Где n = 3 и $\theta_p(C_{17}H_{20}N_4O_6) = 95.1$ К. Уравнение (3.3) описывает экспериментальные значения C_p° соединения между 9 и 12 К с погрешностью 0.52 %.

При расчете функций предполагалось, что уравнение (3.3) воспроизводит значения C_p^o мио-инозитола при T < 9 K с той же ошибкой. Подробная методика расчета функций описана в разделе 2.2.3. данной работы. Ошибка значений функции для мио-инозитола составила ±2% при T < 40 K, ±0,5% между 40 и 80 K, ±0,2% в диапазоне от 80 до 340 K.

Таблица 3.10 Стандартные термодинамические функции кристаллического миоинозитола; $M = 180.156 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $p^{\circ} = 0.1 \text{ M}\Pi a$

<i>Т</i> , К	$C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{p}}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль ⁻¹
0	0	0	0	0
5	0.0950	0.000095	0.0237	0.000024
6	0.1967	0.00024	0.0492	0.000059
7	0.3623	0.000509	0.0910	0.000128
8	0.6094	0.000989	0.1546	0.000248
9	0.9596	0.00176	0.2451	0.000446
10	1.387	0.00306	0.3742	0.000687
15	4.502	0.01730	1.491	0.005053
20	8.030	0.04852	3.261	0.01671

<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹
25	11.83	0.09808	5.458	0.03837
30	15.78	0.1671	7.964	0.07181
35	19.73	0.2559	10.69	0.1184
40	23.57	0.3642	13.58	0.1790
45	27.22	0.4911	16.57	0.2543
50	30.99	0.6366	19.63	0.3448
60	38.84	0.9855	25.97	0.5725
70	46.97	1.414	32.56	0.8650
80	55.23	1.925	39.37	1.224
90	63.55	2.519	46.36	1.653
100	71.84	3.196	53.48	2.152
110	80.06	3.956	60.72	2.723
120	88.17	4.797	68.03	3.367
130	96.15	5.719	75.40	4.084
140	104.0	6.720	82.82	4.875
150	111.7	7.798	90.26	5.740
160	119.4	8.954	97.71	6.680
170	126.9	10.19	105.2	7.694
180	134.3	11.49	112.6	8.784
190	141.7	12.87	120.1	9.947
200	149.1	14.32	127.6	11.19
210	156.4	15.85	135.0	12.50
220	163.7	17.45	142.4	13.89
230	171.1	19.13	149.9	15.35
240	178.5	20.87	157.3	16.88
250	185.9	22.70	164.8	18.49
260	193.4	24.59	172.2	20.18
270	200.9	26.56	179.6	21.94
273.15	203.2	27.20	182.0	22.51
280	208.4	28.61	187.1	23.77
290	216.0	30.73	194.5	25.68
298.15	222.1	32.52	200.6	27.29
300	223.5	32.93	202.0	27.66
310	231.1	35.20	209.4	29.72
320	238.7	37.55	216.9	31.85
330	246.2	39.98	224.3	34.06
340	253 7	42.48	231.8	36 34

Таблица 3.10. продолжение

 $\frac{540}{u_r(C_p^{\circ}(T)) = \pm 2\% (5 \le T \le 20 \text{ K}); \pm 0.5\% (20 \le T \le 40 \text{ K}); \pm 0.2\% (T \ge 40 \text{ K}), u_r(величина функции)} = \pm 1\% (T \le 40 \text{ K}); \pm 0.5\% (40 \le T \le 80 \text{ K}); \pm 0.2\% (80 \le T \le 346 \text{ K})., u_r(p) = \pm 1\% (P = 0.68).$

3.3.4. Энергия и энтальпия сгорания

Экспериментальные данные по сгоранию мио-инозитола, полученные методом калориметрии сгорания, представлены в таблице 3.11. Данные значения

были использованы для расчета стандартной энтальпии сгорания и стандартной энтальпии образования соединения в кристаллическом состоянии (таблица 3.12). Подробная методика подготовки и проведения опыта описана в разделе 2.1.2. данной диссертационной работы.

Для расчетов было принято, что реакция, протекающая в бомбе, имеет следующий вид:

$$C_6 H_{12} O_6(\kappa p) + 6 O_2(r) = 6 C O_2(r) + 6 H_2 O(\kappa)$$
 (3.13)

В скобках приведены физические состояния реагентов: (кр) – кристаллическое; (г) – газообразное; (ж) – жидкость.

Таблица 3.11 Экспериментальные данные по энергии сгорания мио-инозитола при *T* = 298.15К

	Эксперимен	HT					
Величина	1	2	3	4	5	6	7
m _{в-ва} , г	0.326994	0.349616	0.185533	0.330813	0.300834	0.175381	0.718940
т т т т т т т т т т т т т т т т т т т	0.001275	0.001206	0.001093	0.001102	0.001040	0.001015	0.001110
тилиэтилен, Г	0.404867	0.346619	0.453702	0.352508	0.424407	0.516725	0.321436
$\Delta T_{\rm c},{\rm K}$	1.60840	1.44839	1.61524	1.44829	1.64209	1.80212	1.75084
$(\varepsilon_{\kappa a \pi o p}) \cdot (-\Delta T_c), Дж$	-23796.4	-21437.4	-23897.7	-21427.7	-24294.9	-26662.6	-25903.8
$(\varepsilon_{\text{содерж}}) \cdot (-\Delta T_{\text{с}}), Дж$	-26.73	-24.14	-26.67	-23.69	-27.16	-30.45	-30.18
$\Delta_{ m c} U_{ m HNO3(разл)}$, Дж	36.43	33.45	37.03	36.43	34.04	39.42	38.82
$\Delta U_{ m поправка},$ Дж	9.88	9.24	8.70	9.04	9.82	9.61	12.23
$-\Delta_{ m c} U_{ m xH}$, Дж	21.60	20.44	18.52	18.67	17.62	17.20	18.81
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm полиэтилен}$, Дж	18768.54	16068.22	21032.40	16341.32	19674.36	23953.82	14900.91
$-\Delta_{\rm c} U$, Дж $\cdot \Gamma^{-1}$	-15249.9	-15245.8	-15241.0	-15253.0	-15244.9	-15241.1	-15249.2
- $\Delta_{\rm c} U^{\rm o}$, Дж $\cdot \Gamma^{-1}$				15246.4			
$u(\Delta_{\rm c} U^{\rm o}), {\rm Д} {\rm ж} \cdot {\rm \Gamma}^{-1}$				1.7			

 $-\Delta_{\rm c}U^{\rm o}$ – энергия сгорания мио-инозитола при стандартном давлении;

m_{в-ва}, m_{хн}, m_{полиэтилена}, массы исследуемого вещества, хлопчатобумажной нити и полиэтилена;

 $\Delta T_{\rm c}$ – скорректированное повышение температуры от начальной до конечной температуры с поправкой на теплообмен;

 $\varepsilon_{\text{cont}}$ – энергетический эквивалент содержимого бомбы в их исходном $\varepsilon_{\text{cont}}^{i}$ и конечном состояниях $\varepsilon_{\text{cont}}^{f}$, вклад для содержимого бомбы рассчитывается с помощью уравнения ($\varepsilon_{\text{cont}}$)·(- ΔT_{c}) = ($\varepsilon_{\text{cont}}^{i}$)·(T^{i} – 298.15) + ($\varepsilon_{\text{cont}}^{f}$)·(298.15 – T^{f} + $\Delta T_{\text{corr.}}$);

 $\Delta_c U_{xh}, \Delta_c U_{\text{полиэтилен}}$ – количество энергии, выделяющееся при сжигании хлопковой нити и полиэтилена;

Δ_cU_{HNO3} – энергия образования азотной кислоты;

 $\Delta U_{\text{поправка}}$ – поправка к стандартным условиям.

Следует отметить, что энтальпия сгорания мио-инозитола меньше на 58 кДж·моль⁻¹ энтальпии сгорания α-D-глюкозы, что связано со структурными эффектами [111].

3.3.5. Термодинамический анализ реакций с участием мио-инозитола

Стандартные молярные термодинамические функции в кристаллическом состоянии, представленные в таблице 3.12, могут быть использованы для оптимизации методов синтеза, а также для проверки теоретических и эмпирических методов прогнозирования термодинамических свойств. В качестве примера мы проанализировали реакции синтеза мио-инозита из углеводов (рис. 3.9). Оказалось, что реакции термодинамически разрешены независимо от естественной структуры углеводов.



Рис. 3.9 Схема синтеза мио-инозитола

3.3.6. Стандартные термодинамические функции образования

Данные по энтальпии сгорания кристаллического мио-инозитола и данные о стандартных энтальпиях образования газообразного CO_2 и жидкой воды [95] использовались для оценки энтальпии образования исследуемого соединения при T = 298,15 К и p = 0,1 МПа (таблица 3.4).

Энтропию образования рассчитывали по абсолютному значению энтропии мио-инозитола S° (298.15) и литературным данным для углерода в форме графита С(гр) [95], газообразных водорода H₂(г) [95], кислорода O₂(г) [95] при T = 298.15 К по методике, описанной ранее в разделе 2.2.5.

Функция Гиббса образования $\Delta_{\rm f}G^{\circ}$ мио-инозитола оценивалась по значениям $\Delta_{\rm f}H^{\circ}$ и $\Delta_{\rm f}S^{\circ}$ (таблица 3.12.). Значения соответствуют следующему процессу:

$$6 \cdot C(\Gamma p) + 6 \cdot H_2(\Gamma) + 3 \cdot O_2(\Gamma) \longrightarrow C_6 H_{12} O_6(\kappa p)$$
(3.11)

где в скобках указаны физические состояния реагентов: (гр) – графит; (г) – газообразное; (кр) – кристаллическое.

Таблица 3.12 Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования мио-инозитола при *T* = 298.15 К и *p* = 0.1MPa

Соед-е	$-\Delta_{\rm c}H^{\rm o}$,	$-\Delta_{\rm f} H^{\rm o}$,	$-\Delta_{\rm f}S^{\rm o}$,	$-\Delta_{\rm f}G^{\rm o}$,	$\Delta_{\rm sub}H^{\rm o}{}_{\rm m}$,	$-\Delta_{\mathrm{f}} H^{\mathrm{o}}(\Gamma)$,	$-\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(\Gamma)_{\rm pacy},$
	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль-1	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹
$C_6H_{12}O_6$	2746.7±2.1	1329.3±2.3	1232.5±3.5	962±3	173.9±1.2	1155.4±2.6	1156.5±4.9

3.3.7. Определение энтальпии сублимации с помощью кварцевых микровесов

Для регистрации температурной зависимости скорости сублимации исследуемого соединения использовали метод пьезоэлектрического микровзвешивания.

Твердый образец мио-инозита растворили в дважды дистиллированной воде, и полученный раствор поместили внутри термостатируемого блока. После нагревания раствора до 363 К под воздействием вакуума в течении часа, получили твердую пленку исследуемого соединения, находящуюся в тесном контакте с поверхностью термостатируемого блока. Полученную пленку использовали для дальнейшего исследования. Методика измерения и способ обработки результатов описаны в разделе 2.1.3. настоящей работы.

Первичные экспериментальные результаты исследований по определению энтальпии сублимации исследуемого образца можно найти в таблице 3.12. Разность теплоемкости между кристаллической и газовой фазами $\Delta_{sub}C_{p}^{o} = -33.5$

Дж·К⁻¹·моль⁻¹ была оценена в соответствии с эмпирической процедурой, предложенной в работе [112], на основе экспериментальной изобарной величины теплоемкости $C_p^o(cr) = 222,1$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ при 298.15 К, определенной в настоящей работе.

Таблица 3.12 Экспериментальные результаты по определению энтальпии сублимации мио-инозитола

Шаг	<i>Т</i> , К	<i>df·dt</i> ⁻¹ , Гц·с ⁻¹	$10^6 \cdot \alpha \gamma p_{\text{Hac}}$, Pa	T^{1}, K^{-1}	$R \cdot \ln(\alpha \gamma p_{\text{Hac}})$	(p^{o}) $\Delta_{sub}H^{o}_{m},$ κ Дж моль $^{-1}$
$\ln(\alpha$	$\gamma p_{_{\rm HAC}}/p^{\circ}$)	$=-\frac{72325}{RT_0}-\frac{1}{2}$	$\frac{172771}{R}(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})$	$-\frac{33.5}{R}\left(\frac{T_0}{T}-1\right)$	$-\ln(\frac{T}{T_0})$	$T_0 = 376.8 \text{ K}$
		$\Delta_{ m sub}H^{ m o}$	$m(298.15 \text{ K}) = 1^{7}$	75.4±1.8 кДж	• МОЛЬ	
	398.01	0.3998	179	0.002512	-167.5	172.1
	393.27	0.2099	93	0.002543	-172.9	172.2
	388.37	0.1092	48	0.002575	-178.4	172.4
	383.43	0.05456	24	0.002608	-184.2	172.5
1	378.50	0.02744	12	0.002642	-190.0	172.7
1	373.57	0.01370	5.9	0.002677	-195.8	172.9
	368.65	0.006540	2.8	0.002713	-202.0	173.0
	363.67	0.003173	1.4	0.002750	-208.1	173.2
	358.68	0.001310	0.56	0.002788	-215.5	173.4
	353.69	0.0006094	0.26	0.002827	-221.9	173.5
	400.64	0.5620	252	0.002496	-164.6	172.0
	395.88	0.3050	136	0.002526	-169.8	172.1
	391.09	0.1636	72	0.002557	-175.0	172.3
	386.20	0.08093	36	0.002589	-180.9	172.5
2	381.32	0.04096	18	0.002622	-186.6	172.6
Z	376.35	0.01968	8.5	0.002657	-192.8	172.8
	371.37	0.00985	4.2	0.002693	-198.6	173.0
	366.36	0.004489	1.9	0.002730	-205.2	173.1
	361.38	0.002052	0.87	0.002767	-211.7	173.3
	356.29	0.0009518	0.40	0.002807	-218.2	173.5

Расширенные неопределенности: U(T) = 0.02 K, $U_r(df \cdot dt^{-1}) = 0.01$, $U_r(\alpha \gamma p^*_{\text{Hac}}) = 1$ для P = 0.95, $k \approx 2$.

Сублимация мио-инозита ранее изучались методом калориметрии [113], а также торсионным методом и методом Кнудсена [114-116]. Все полученные в ходе этих работ значения представлены в таблице 3.13.

Метод ^а	Температурный диапазон	$\Delta_{\rm sub}H^{\rm o}{}_{\rm m}\left(T\right)$	$\frac{\Delta_{\rm sub}H^{\rm o}{}_{\rm m}}{(298.15~{\rm K})}$	Ссылка
К	474.2	167.0±2.0	172.9±2.0	[105]
TM	461 - 493	154.8	160.8 ± 4.0	[106]
TM	454 - 472	165.4	170.9±4.0	[107]
МК	462.1	168.0	173.5±4.0	[107]
МК	438.3 - 458.1	174.0 ± 2.7	179.1±2.7	[108]
КМВ	353.7 - 400.6	172.8 ± 1.8	175.4±1.8	[102]
	Средневзвешенн	173.9±1.2 ⁶		

Таблица 3.13. Стандартные энтальпии сублимации $\Delta_{sub}H^{o}{}_{m}$ мио-инозитола

^а Методы: К - калориметрия; КМВ – метод пьезоэлектрического микровзвешивания; ТМ – торсионный метод; МК – метод Кнудсена.

⁶ Значение было рекомендованное для дальнейших термохимических расчетов.

Сравнение экспериментальных значений энтальпии сублимации, очевидно, указывает на то, что энтальпия сублимации исследуемого соединения, определенная в настоящей работе согласуется с величинами, представленными в работах [113, 115] (см. таблицу 3.13). Мы вычислили средневзвешенное значение энтальпии сублимации $\Delta_{sub}H^{o}{}_{m}$ (298.15 K) = 173,9±1,2 кДж·моль⁻¹ для мио-инозита с использованием неопределенностей индивидуальной энтальпии сублимации, полученных в результате этой работы и в работах [113, 115]. Это значение рекомендуется нами для дальнейших термохимических расчетов.

3.3.8. Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Подробная методика проведения эксперимента, его условия и обработка результатов приведены в разделе 2.1.5. настоящей работы. Целью исследования соединения данным методом являлось получение коэффициентов его теплового расширения.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки представлена на рисунке 3.10, значения данных параметров, коэффициенты теплового расширения и плотности приведены в таблице 3.14. Полученные значения плотности меньше представленных в работе [45] ($\rho = 1.61 \ \Gamma \cdot cm^{-3}$). Следует отметить, что плотность, полученная В этой статье с помощью соответствует рентгеноструктурного анализа, плотности идеального монокристалла.

<i>Т</i> , К	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	<i>β</i> , °	V, Å ³	ρ , Γ ·cm ⁻³
150	6.619 (7)	12.110 (9)	19.657 (16)	105.70 (11)	1516.8 (20)	1.577
175	6.625 (8)	12.113 (10)	19.669 (17)	105.70 (13)	1519.6 (22)	1.574
200	6.625 (7)	12.115 (9)	19.653 (15)	105.54 (11)	1519.7 (19)	1.574
225	6.621 (6)	12.115 (8)	19.651 (13)	105.52 (9)	1518.7 (16)	1.575
250	6.628 (5)	12.118 (6)	19.674 (11)	105.66 (8)	1521.6 (14)	1.572
275	6.634 (5)	12.120 (6)	19.688 (10)	105.74 (7)	1523.7 (12)	1.570
300	6.636 (5)	12.119 (6)	19.684 (10)	105.65 (7)	1524.4 (12)	1.569
325	6.631 (5)	12.126 (6)	19.704 (10)	105.73 (7)	1525.0 (12)	1.569
350	6.633 (4)	12.128 (5)	19.718 (8)	105.65 (6)	1527.3 (11)	1.566
375	6.647 (4)	12.135 (5)	19.727 (9)	105.63 (6)	1532.4 (11)	1.561
400	6.650 (3)	12.136 (4)	19.738 (7)	105.58 (5)	1534.3 (9)	1.559
425	6.663 (5)	12.145 (6)	19.746 (11)	105.63 (8)	1538.9 (14)	1.555
450	6.662 (5)	12.152 (6)	19.747 (11)	105.54 (8)	1540.3 (13)	1.553
<i>Т</i> , К	$\alpha_a \cdot 10^6$, K ⁻¹	$\alpha_{\rm b}$ ·10 ⁶ , K ⁻¹	$\alpha_{\rm c} \cdot 10^6, {\rm K}^{-1}$	$\alpha_{\beta} \cdot 10^6$, K ⁻¹	$\alpha_{\rm v} \cdot 10^6, {\rm K}^{-1}$	
150	0.0	0.0	5.2	4.8	2.0	
175	2.9	1.8	7.4	3.7	10.2	
200	6.5	3.6	9.6	2.6	18.3	
225	10.1	5.3	11.8	1.5	26.5	
250	13.7	7.1	14.0	0.4	34.6	
275	17.4	8.8	16.3	-0.7	42.8	
300	21.0	10.6	18.5	-1.8	50.9	
325	24.6	12.3	20.7	-2.9	59.0	
350	28.2	14.0	22.9	-4.0	67.1	
375	31.8	15.8	25.0	-5.1	75.2	
400	35.4	17.5	27.2	-6.2	83.3	
425	38.9	19.3	29.4	-7.3	91.4	
450	42.5	21.0	31.6	-8.4	99.4	

Таблица 3.14 Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения мио-инозитола

Стандартные неопределенности: u(T) = 1 K, u(a) = 0.022 Å, u(b) = 0.039 Å, u(c) = 0.011 Å, $u(\beta) = 0.2^{\circ}$, u(V) = 0.003 Å³, $u(\rho) = 0.003$ г·см⁻³, $u_r(p) = \pm 1\%$ (P = 0.68).

Тепловое расширение мио-инозитола анизотропно; наибольшие тепловые деформации наблюдаются вдоль кристаллографической оси *a*, которая обусловлена самыми слабыми водородными связями вдоль этого направления.

Наиболее наглядно анизотропию теплового расширения демонстрируют фигуры теплового расширения, представленные на рисунке 3.10, позволяющие детально описать поведение соединения в широком интервале температур.



Рис. 3.10 Зависимость параметров элементарной ячейки мио-инозитола от температуры



Рис. 3.11 2D фигуры теплового расширения мио-инозитола

3.4. Витамин В₉ – дигидрат фолиевой кислоты

Стандартные термодинамические функции дигидрата фолиевой кислоты ранее не определялись. Нами впервые [117] была исследована температурная зависимость теплоемкости $C_p^o = f(T)$ изучаемого соединения в области 6–333 К. Проведена мультифрактальная обработка данных по низкотемпературной (T < 50К) теплоемкости и сделано заключение о типе топологии структуры. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций: $C_p^o(T), [H^o(T)-H^o(0)], [S^o(T)-S^o(0)]$ и [$G^o(T)-H^o(0)$] в интервале температур от $T \rightarrow 0$ до 333 К. Методом калориметрии сгорания в калориметре сжигания с изотермической оболочкой и статической бомбой определена энергия сгорания исследуемого соединения. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования дигидрата фолиевой кислоты при T =298.15 К. Рассчитаны коэффициенты теплового расширения.

3.4.1. Теплоемкость

Измерение теплоемкости проводили в интервале температур от 6 до 333 К. Macca образца, загруженного калориметрическую В ампулу вакуумного адиабатического калориметра БКТ-3.0, составляла 0.2949 г. 168 экспериментальных значения были получены в двух сериях экспериментов (Приложение, табл. 4). Теплоемкость образца варьировалась от 20% до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в диапазоне от 6 до 333 К. Методом наименьших квадратов установлены экспериментальные точки C_p^o в интервале температур 20-333 К, а также получены полиномиальные уравнения (уравнения (3.12) – (3.14)) зависимости теплоемкости от температуры. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т.д.), подобранные с помощью специальных программ, приведены в таблице 3.15.

$$C_{p}^{o} = A + B \cdot (T/30) + C \cdot (T/30)^{2} + D \cdot (T/30)^{3} + E \cdot (T/30)^{4} + F \cdot (T/30)^{5} + G \cdot (T/30)^{6} + H \cdot (T/30)^{7} + I \cdot (T/30)^{8} + J \cdot (T/30)^{9}$$

$$C_{p}^{o} = A + B \cdot ln(T/30) + C \cdot ln^{2}(T/30) + D \cdot ln^{3}(T/30) + E \cdot ln^{4}(T/30) + F \cdot ln^{5}(T/30) + H \cdot ln^{5}(T/30) + L \cdot$$



Рис. 3.12 Температурная зависимость теплоемкости дигидрата фолиевой кислоты

+
$$G \cdot ln^{6}(T/30)$$
 + $H \cdot ln^{7}(T/30)$ (3.13)
 $ln C_{p}^{o} = A + B \cdot ln(T/30) + C \cdot ln^{2}(T/30) + D \cdot ln^{3}(T/30) + E \cdot ln^{4}(T/30) + F \cdot ln^{5}(T/30) + G \cdot ln^{6}(T/30) + H \cdot ln^{7}(T/30)$ (3.14)

Таблица 3.15 Коэффициенты в полиномах $C_p^o = f(T)$ для дигидрата фолиевой кислоты

<i>Т</i> , К	6.3-10	10-25	20-100	100-333
Полиномиальн	1	3	1	2
ый тип				
А	-2.4938917	4.2662712	-231.87740	-40706.225
В	91.850044	6.2866301	1355.1228	168963.51
С	-958.48571	24.214347	-3400.1325	-296798.79
D	4317.7614	65.003023	4940.2233	287050.04
E	-8572.8319	83.577930	-4283.5119	-164973.33
F	6821.9952	46.889658	2311.6547	56363.009
G		4.8644013	-781.53221	-10600.679
Н		-2.9375535	160.47354	846.99973
Ι			-18.240026	
J			0.87755357	

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^{o} от усредненной кривой $C_p^{o} = f(T)$ составляло 0.15% в интервале от 6 до 40 K, 0.075% от 40 до 80 K и 0.050% в диапазоне от 80 до 333 K.

Молярная масса исследуемого соединения была рассчитана из таблицы атомных весов ИЮПАК [99].

Экспериментальные значения молярной теплоемкости дигидрата фолиевой кислоты в диапазоне от 6 до 333 К и усредняющая кривая зависимости $C_p^o = f(T)$ представлены на рисунке 3.12. Теплоемкость этого вещества постепенно увеличивается с повышением температуры и не проявляет каких-либо видимых аномалий.

3.4.2. Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Из экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости в диапазоне 25–50 К оценивали значение фрактальной размерности D дигидрата фолиевой кислоты. Было обнаружено, что значение D = 2.0, $\theta_{max} = 223.6$ К. При

этих значениях D и θ_{max} уравнение (2.15) воспроизводит экспериментальные значения C_p^{o} в указанном температурном диапазоне, с погрешностью ± 0.75%. Значение D указывает на слоистую структуру исследуемого соединения [87–88, 100–101].

3.4.3. Стандартные термодинамические функции

Для расчета стандартных термодинамических функций (таблица 3.16.) дигидрата фолиевой кислоты его значения C_p^o экстраполировались от начальной температуры измерения (приблизительно 6 К) до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая (уравнение 3.3). Где n = 3 и $\theta_p (C_{19}H_{19}N_7O_6 \cdot 2H_2O) = 95.5$ К. Уравнение (3.3) описывает экспериментальные значения C_p^o соединения между 6 и 10 К с погрешностью 2.7%.

При расчете функций предполагалось, что уравнение (3.3) воспроизводит значения C_p^{o} дигидрата фолиевой кислоты при T < 7 K с той же ошибкой. Подробная методика расчета функций описана в разделе 2.2.3. данной работы. Ошибка значений функции для витамина B₉ составила ±2% при T <40 K, ±0,5% между 40 и 80 K, ±0,2% в диапазоне от 80 до 333 K.

Таблица 3.16 Термодинамические функции кристаллического дигидрата фолиевой кислоты; $M = 477.43 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p^{\circ} = 0.1 \text{ МПа}$

<i>Т</i> , К	$C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{p}}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль ⁻¹
0	0	0	0	0
4	0.1020	0.000082	0.0255	0.000020
5	0.2491	0.00025	0.0623	0.000062
6	0.5453	0.00062	0.1291	0.000155
7	0.9120	0.00132	0.2371	0.000335
8	1.566	0.00254	0.3983	0.000647
9	2.515	0.00456	0.6346	0.001156
10	3.778	0.00767	0.962	0.001947
15	11.59	0.04596	3.956	0.01337
20	23.04	0.1303	8.733	0.04436
25	37.08	0.2802	15.36	0.1039
30	53.06	0.5060	23.55	0.2006
35	68.97	0.8111	32.93	0.3413
40	84.24	1.195	43.15	0.5313

<i>Т</i> , К	$C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{p}}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{o}(T)-H^{o}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹
45	98.58	1.652	53.90	0.7737
50	112.2	2.179	65.00	1.071
60	138.8	3.434	87.81	1.834
70	164.4	4.952	111.2	2.829
80	186.3	6.710	134.6	4.058
90	204.7	8.666	157.6	5.520
100	224.7	10.81	180.2	7.209
110	244.1	13.16	202.6	9.123
120	262.0	15.69	224.6	11.26
130	280.1	18.40	246.2	13.61
140	298.3	21.29	267.7	16.18
150	316.4	24.36	288.9	18.97
160	334.1	27.62	309.9	21.96
170	351.6	31.05	330.6	25.16
180	369.0	34.65	351.2	28.57
190	386.3	38.43	371.6	32.19
200	403.7	42.38	391.9	36.00
210	421.1	46.50	412.0	40.02
220	438.6	50.80	432.0	44.24
230	456.1	55.27	451.9	48.66
240	473.7	59.92	471.7	53.28
250	491.2	64.75	491.4	58.10
260	508.6	69.74	511.0	63.11
270	525.9	74.92	530.5	68.32
273.15	531.3	76.58	536.6	70.0
280	543.1	80.26	549.9	73.72
290	560.3	85.78	569.3	79.31
298.15	574.4	90.40	585.0	84.02
300	577.6	91.47	588.6	85.10
310	595.2	97.33	607.8	91.09
320	613.1	103.4	627.0	97.26
330	631.7	109.6	646.1	103.6
333	637.5	111.5	651.9	105.6

Таблица 3.16 продолжение

 $\overline{u_r(C_p^{\circ}(T))} = \pm 2\% (5 < T < 20 \text{ K}); \pm 0.5\% (20 < T < 40 \text{ K}); \pm 0.2\% (T > 40 \text{ K}), u_r(величина функции)}$ = ± 1% (T < 40 K); ±0.5% (40 < T < 80 K); ±0.2% (80 < T < 346 K)., u_r(p) = ± 1% (P = 0.68).

3.4.4. Энергия и энтальпия сгорания

Экспериментальные данные по сгоранию дигидрата фолиевой кислоты, полученные методом калориметрии сгорания, представлены в таблице 3.17. Данные значения были использованы для расчета стандартной энтальпии сгорания и стандартной энтальпии образования соединения в кристаллическом состоянии (таблица 3.18). Подробная методика подготовки и проведения опыта описана в разделе 2.1.2. данной диссертационной работы.

Приняли, что реакция, протекающая в бомбе, имеет следующий вид:

 $C_{19}H_{19}N_7O_6 \cdot 2H_2O(\kappa p) + 20.75 \cdot O_2(\Gamma) \to 19 \cdot CO_2(\Gamma) + 11.5 \cdot H_2O(\kappa) + 3.5 \cdot N_2(\Gamma)$ (3.15)

В скобках приведены физические состояния реагентов: (кр) – кристаллическое;

(г) – газообразное; (ж) – жидкость.

Таблица 3.17 Экспериментальные данные по энергии сгорания дигидрата фолиевой кислоты при *T* = 298.15К

Dominin	Эксперимент						
Беличина	1	2	3	4	5	6	7
т. П.	0.16927	0.214756	0.320272	0.321963	0.299304	0.206123	0.169560
т так так так так так так так так так та	0.001101	0.001155	0.000960	0.001293	0.001089	0.001222	0.001179
тили тилен, Г	0.438827	0.419855	0.353620	0.408069	0.401443	0.388783	0.382150
$\Delta T_{\rm c},{\rm K}$	1.59036	1.58897	1.51552	1.68759	1.63862	1.48109	1.41343
$(\varepsilon_{\kappa a \pi o p}) \cdot (-\Delta T_c), Дж$	-23558.2	-23537.6	-22449.5	-24998.4	-24273.1	-21939.5	-20937.3
$(\varepsilon_{\text{содерж}}) \cdot (-\Delta T_{\text{с}}), Дж$	-25.67	-25.66	-24.38	-27.55	-26.95	-23.65	-22.53
$\Delta_{\rm c} U_{ m HNO3(разл)},$ Дж	43.6	43.60	55.55	48.38	48.98	45.39	38.82
$\Delta U_{ m поправка}$, Дж	8.72	9.21	9.88	10.89	10.42	8.52	7.85
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm XH}$, Дж	18.66	19.57	16.27	21.91	18.45	20.71	19.98
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm полиэтилен}$, Дж	20342.83	19463.34	16392.87	18916.98	18609.81	18022.93	17715.44
$-\Delta_{\rm c} U$, Дж $\cdot \Gamma^{-1}$	-18727.8	-18753.8	-18731.9	-18722.0	-18751.3	-18753.8	-18741.0
$-\Delta_{\rm c} U^{\rm o},$ Дж $\cdot \Gamma^{-1}$				18740.2			
$u(\Delta_{\rm c} U^{\rm o}), \Pi \mathbf{w} \cdot \Gamma^{-1}$				5.0			

 $-\Delta_{\rm c}U^{\rm o}$ – энергия сгорания дигидрата фолиевой кислоты при стандартном давлении;

m_{в-ва}, m_{хн}, m_{полиэтилена}., массы исследуемого вещества, хлопчатобумажной нити и полиэтилена;

 $\Delta T_{\rm c}$ – скорректированное повышение температуры от начальной до конечной температуры с поправкой на теплообмен;

 $\varepsilon_{\text{cont}}$ – энергетический эквивалент содержимого бомбы в их исходном $\varepsilon_{\text{cont}}^{i}$ и конечном состояниях $\varepsilon_{\text{cont}}^{f}$, вклад для содержимого бомбы рассчитывается с помощью уравнения ($\varepsilon_{\text{cont}}$)·(- ΔT_{c}) = ($\varepsilon_{\text{cont}}^{i}$)·(T^{i} - 298.15) + ($\varepsilon_{\text{cont}}^{f}$)·(298.15 - T^{f} + $\Delta T_{\text{corr.}}$);

 $\Delta_c U_{xh}$, $\Delta_c U_{noлиэтилен}$ – количество энергии, выделяющееся при сжигании хлопковой нити и полиэтилена;

 $\Delta_{c}U_{HNO3}$ – энергия образования азотной кислоты;

 $\Delta U_{\text{поправка}}$ – поправка к стандартным условиям.

3.4.5. Стандартные термодинамические функции образования

Данные по энтальпии сгорания кристаллического дигидрата фолиевой кислоты и данные о стандартных энтальпиях образования газообразного CO_2 и жидкой воды [95] использовались для оценки энтальпии образования исследуемого соединения при T = 298,15 К и p = 0,1 МПа (таблица 3.18).

Энтропию образования рассчитывали по абсолютному значению энтропии дигидрата фолиевой кислоты S° (298.15) и литературным данным для углерода в форме графита С(гр) [95], газообразных водорода H₂(г) [95], кислорода O₂(г) [95], азота N₂(г) [95] при *T* = 298.15 К по методике, описанной ранее в разделе 2.2.5.

Функция Гиббса образования $\Delta_{f}G^{\circ}$ дигидрата фолиевой кислоты оценивалась по значениям $\Delta_{f}H^{\circ}$ и $\Delta_{f}S^{\circ}$ (таблица 3.18). Значения соответствуют следующему процессу:

 $19 \cdot C(\Gamma p) + 11.5 \cdot H_2(\Gamma) + 3.5 \cdot N_2(\Gamma) + 4 \cdot O_2(\Gamma) \rightarrow C_{19}H_{19}N_7O_6 \cdot 2H_2O$ (кр) (3.16) где в скобках указаны физические состояния реагентов: (гр) – графит; (г) – газообразное; (кр) – кристаллическое.

Таблица 3.18. Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования дигидрата фолиевой кислоты при *T* = 298.15 К и *p* = 0.1MPa

Соединение	$-\Delta_{\rm c} H^{\rm o}$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_{\rm f} H^{\rm o}$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_{\rm f}S^{\rm o}$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$-\Delta_{\mathrm{f}}G^{\mathrm{o}}$, кДж·моль ⁻¹
$C_{19}H_{19}N_7O_6$ · 2H ₂ O	8942.8 ± 7.5	1821.0 ± 7.9	2515.5 ± 9.5	1071 ± 8

3.4.6. Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Подробная методика проведения эксперимента, его условия и обработка результатов приведены в разделе 2.1.5. настоящей работы. Целью исследования соединения данным методом являлось получение коэффициентов его теплового расширения.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки представлена на рисунке 3.13, значения данных параметров, коэффициенты теплового расширения и плотности приведены в таблице 3.19. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки описывается следующими полиномами:

> $a = 3.57818 \cdot 10^{-4} \cdot \text{T} + 7.18367 (150 \le \text{T} \le 375 \text{ K})$ $b = -2.61818 \cdot 10^{-4} \cdot \text{T} + 8.67187 (150 \le \text{T} \le 375 \text{ K})$ $c = 3.04967 \cdot 10^{-5} \cdot \text{T} + 32.41475 (150 \le \text{T} \le 375 \text{ K})$ $V = 0.112242 \cdot \text{T} + 2019.836 (150 \le \text{T} \le 375 \text{ K})$

<i>T</i> , K	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	ρ , Γ ·CM ⁻³
150	7.244 (15)	8.664 (17)	32.45 (4)	2037 (5)	1.556
175	7.248 (16)	8.666 (19)	32.48 (4)	2040 (5)	1.554
200	7.254 (13)	8.670 (16)	32.48 (4)	2043 (4)	1.552
225	7.263 (13)	8.667 (15)	32.48 (3)	2045 (4)	1.550
250	7.266 (11)	8.666 (13)	32.50 (3)	2046 (4)	1.549
275	7.276 (11)	8.669 (13)	32.50 (3)	2050 (4)	1.546
300	7.292 (9)	8.665 (10)	32.51 (2)	2054 (3)	1.543
325	7.297 (9)	8.663 (10)	32.52 (2)	2056 (3)	1.542
350	7.314 (6)	8.656 (7)	32.52 (2)	2059 (2)	1.540
375	7.322 (8)	8.664 (10)	32.52 (2)	2063 (3)	1.537
$\alpha \cdot 10^5$	4.9	-0.3	0.9	5.5	

Таблица 3.19 Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения дигидрата фолиевой кислоты

Стандартная неопределенность: u(T) = 1 K, u(a) = 0.016 Å, u(b) = 0.019 Å, u(c) = 0.04 Å, u(V) = 5 Å³, $u(\rho) = 0.003$ g·cm⁻³, $u_r(p) = \pm 1\%$ (P = 0.68).



Рис. 3.13 Зависимость параметров элементарной ячейки дигидрата фолиевой кислоты от температуры

Тепловое расширение дигидрата фолиевой кислоты анизотропно, а вдоль кристаллографической оси *b* происходит сжатие структуры. Наиболее наглядно анизотропию теплового расширения демонстрируют фигуры теплового расширения, представленные на рисунке 3.14, позволяющие детально описать поведение соединения в широком интервале температур.

Для построения 3D диаграммы теплового расширения использовали программное обеспечение Maple 16 [108] (рис. 3.15) Эти фигуры позволяют представить анизотропию теплового расширения изучаемого соединения при определенной температуре. Мы обнаружили, что отсутствие сети водородных связей вдоль кристаллографического направления *a* приводит к аномально высокой тепловой деформации вдоль этого направления.



Рис. 3.14 2D фигуры теплового расширения дигидрата фолиевой кислоты



Рис. 3.15 3D фигура теплового расширения дигидрата фолиевой кислоты

3.5. Витамин В₁₁ – левокарнитин.

Данные о физико-химических свойствах левокарнитина в литературе отсутствуют. В связи с этим нами была исследована температурная зависимость теплоемкости = f(T) изучаемого соединения в области 8–346 К. Данные по низкотемпературной теплоемкости (Т < 50 К) обработаны с помощью фрактальной теории теплоемкости твердых тел Дебая, оценена фрактальная размерность исследуемого соединения. Экспериментальные данные были использованы для расчета стандартных термодинамических функций: $C_{p}^{o}(T)$, $[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)], [S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)]$ и $[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$ в интервале температур от $T \to 0$ до 346 Κ. калориметрии сгорания В калориметре Методом сжигания c изотермической оболочкой и статической бомбой определена энергия сгорания Рассчитаны левокарнитина. стандартные термодинамические функции образования витамина B₁₁ при T = 298.15 К. С помощью низкотемпературной рентгенографии определены коэффициенты теплового расширения. Также была определена молярная энтальпия сублимации левокарнитина методом пьезоэлектрического микровзвешивания.

3.5.1. Теплоемкость

Измерение теплоемкости проводили в интервале температур от 6 до 346 К. в калориметрическую Масса образца, загруженного ампулу вакуумного БКТ-3.0, адиабатического калориметра составляла 0.4022 г. 144 экспериментальных значения были получены в двух сериях экспериментов (Приложение, табл. 5). Теплоемкость образца варьировалась от 20% до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в диапазоне от 6 до 346 К. Методом наименьших квадратов установлены экспериментальные точки C_p в интервале температур 6-346 К, а также получены полиномиальные уравнения (уравнения (3.17) – (3.19)) зависимости теплоемкости от температуры. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т.д.), подобранные с помощью специальных программ, приведены в таблице 3.20.



Рис. 3.16 Температурная зависимость теплоемкости левокарнитина
$$C_{p}^{o} = A + B \cdot (T/30) + C \cdot (T/30)^{2} + D \cdot (T/30)^{3} + E \cdot (T/30)^{4} + F \cdot (T/30)^{5} + G \cdot (T/30)^{6} + H \cdot (T/30)^{7}$$

$$C_{p}^{o} = A + B \cdot ln(T/30) + C \cdot ln^{2}(T/30) + D \cdot ln^{3}(T/30) + E \cdot ln^{4}(T/30) + F \cdot ln^{5}(T/30) + G \cdot ln^{6}(T/30) + H \cdot ln^{7}(T/30) + I \cdot ln^{8}(T/30)$$

$$ln C_{p}^{o} = A + B \cdot ln(T/30) + C \cdot ln^{2}(T/30) + D \cdot ln^{3}(T/30) + E \cdot ln^{4}(T/30) + F \cdot ln^{5}(T/30) + H \cdot ln^{7}(T/30) + I \cdot ln^{8}(T/30)$$

$$(3.18)$$

$$ln C_{p}^{o} = A + B \cdot ln(T/30) + C \cdot ln^{2}(T/30) + D \cdot ln^{3}(T/30) + E \cdot ln^{4}(T/30) + F \cdot ln^{5}(T/30) + H \cdot ln^{7}(T/30) + I \cdot ln^{8}(T/30)$$

$$(3.19)$$

Таблица 3.20 Коэффициенты в полиномах $C_p^{\circ} = f(T)$ для левокарнитина

<i>Т</i> , К	6–20	19–99	85-200	200-346
Полиномиальный	3	2	2	1
ТИП	5	2	2	1
А	10.7327349008	25.0057416728	-138724.960564	14816.4268432
В	78.7636262753	33.5825326522	674117.687013	-11406.8241954
С	333.456418549	15.8929631564	-1393787.83097	3760.46816653
D	784.774108546	13.1932755763	1590057.79006	-683.035748713
E	1100.18677630	3.29513249812	-1080904.99629	73.9389115778
F	948.537139407	-25.3033980084	437873.975594	-4.77061720329
G	493.661370099	-6.14000528101	-97881.5219278	0.16992889054
Н	142.327184029	29.1440777342	9314.76786219	-0.25789569787
Ι	17.4547398015	-11.4992744904		

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p^{o} от усредненной кривой $C_p^{o} = f(T)$ составляло 0.15% в интервале от 6 до 40 K, 0.075% от 40 до 80 K и 0.050% в диапазоне от 80 до 346 K.

Молярная масса исследуемого соединения была рассчитана из таблицы атомных весов ИЮПАК [99].

Экспериментальные значения молярной теплоемкости левокарнитина в диапазоне от 6 до 346 К и усредняющая кривая зависимости $C_p^o = f(T)$ представлены на рисунке 3.16. Теплоемкость этого вещества постепенно увеличивается с повышением температуры и не проявляет каких-либо видимых аномалий.

3.5.2. Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Из экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости в диапазоне 25–50 К оценивали значение фрактальной размерности D левокарнитина. Было обнаружено, что значение D = 1.4, $\theta_{max} = 303.2$ К. При этих значениях D и θ_{max} уравнение (2.15) воспроизводит экспериментальные значения C_p^o в указанном температурном диапазоне, с погрешностью $\pm 0.20\%$. Значение D указывает на слоистую структуру исследуемого соединения [87–88, 100–101].

3.5.3. Стандартные термодинамические функции

Для расчета стандартных термодинамических функций (таблица 3.21.) левокарнитина его значения C_p^{o} экстраполировались от начальной температуры измерения (приблизительно 6 К) до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая (уравнение 3.3). Где n = 2 и $\theta_p(C_7H_{15}NO_3) = 81.7$ К. Уравнение (3.3) описывает экспериментальные значения C_p^{o} соединения между 6 и 9 К с погрешностью 0.41%.

При расчете функций предполагалось, что уравнение (3.3) воспроизводит значения C_p^{o} левокарнитина при T < 6 K с такой же ошибкой. Подробная методика расчета функций описана в разделе 2.2.3. данной работы. Ошибка значений функции для левокарнитина составила ±2% при T <40 K, ±0,5% между 40 и 80 K, ±0,2% в диапазоне от 80 до 346 K.

Таблица 3.21 Термодинамические функции кристаллического левокарнитина; $M = 161.1906 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}, p^{\circ} = 0.1 \text{ МПа}$

<i>Т</i> , К	$C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{p}}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль ⁻¹
0	0	0	0	0
5	0.290	0.000363	0.0967	0.000121
10	2.250	0.00576	0.770	0.00194
15	6.890	0.0274	2.460	0.00948
20	13.41	0.07821	5.340	0.02858
25	19.34	0.1602	8.973	0.06414
30	25.01	0.2711	13.00	0.1190
35	30.61	0.4102	17.28	0.1946
40	36.27	0.5773	21.73	0.2921

<i>Т</i> , К	$C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{p}}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж·моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹
45	41.94	0.7729	26.33	0.4122
50	47.51	0.9966	31.04	0.5556
60	57.97	1.525	40.65	0.9139
70	67.35	2.152	50.30	1.369
80	75.90	2.869	59.86	1.920
90	83.98	3.669	69.27	2.565
100	91.81	4.548	78.52	3.304
110	99.54	5.504	87.63	4.135
120	107.5	6.539	96.63	5.057
130	114.7	7.651	105.5	6.068
140	121.6	8.832	114.3	7.167
150	128.6	10.08	122.9	8.353
160	135.8	11.40	131.4	9.624
170	142.8	12.80	139.9	10.98
180	149.2	14.26	148.2	12.42
190	154.7	15.78	156.4	13.95
200	160.1	17.35	164.5	15.55
210	166.0	18.98	172.5	17.24
220	172.2	20.67	180.3	19.00
230	178.6	22.43	188.1	20.84
240	185.1	24.25	195.9	22.76
250	191.6	26.13	203.6	24.76
260	198.2	28.08	211.2	26.83
270	205.0	30.09	218.8	28.98
273.15	207.2	30.74	221.2	29.68
280	211.9	32.18	226.4	31.21
290	218.9	34.33	233.9	33.51
298.15	224.7	36.14	240.1	35.44
300	226.0	36.56	241.5	35.89
310	233.1	38.85	249.0	38.34
320	240.1	41.22	256.5	40.87
330	247.2	43.66	264.0	43.47
340	254.2	46.16	271.5	46.15
350	261.0	48.74	279.0	48.90

Таблица 3.21. продолжение

 $\overline{u_r(C_p^{\circ}(T))} = \pm 2\% (5 < T < 20 \text{ K}); \pm 0.5\% (20 < T < 40 \text{ K}); \pm 0.2\% (T > 40 \text{ K}), u_r(величина функции)$ = ± 1% (T < 40 K); ±0.5% (40 < T < 80 K); ±0.2% (80 < T < 346 K)., u_r(p) = ± 1% (P = 0.68).

3.5.4. Энергия и энтальпия сгорания

Экспериментальные данные по сгоранию левокарнитина, полученные методом калориметрии сгорания, представлены в таблице 3.22. Данные значения были использованы для расчета стандартной энтальпии сгорания и стандартной энтальпии образования соединения в кристаллическом состоянии (таблица 3.23).

Подробная методика подготовки и проведения опыта описана в разделе 2.1.2. данной диссертационной работы.

Приняли, что реакция, протекающая в бомбе, имеет следующий вид:

$$C_{7}H_{15}O_{3}N_{1}(\kappa p) + 9.25 \cdot O_{2}(\Gamma) = 7 \cdot CO_{2}(\Gamma) + 7.5 \cdot H_{2}O(\kappa) + 0.5 \cdot N_{2}(\Gamma)$$
(3.20)

В скобках приведены физические состояния реагентов: (кр) – кристаллическое; (г) – газообразное; (ж) – жидкость.

Таблица 3.22 Экспериментальные данные по энергии сгорания левокарнитина при *T* = 298.15К

Ролинию	Экспериме	ент				
Беличина	1	2	3	4	5	6
m _{в-ва} , г	0.342213	0.288271	0.361265	0.312717	0.149448	0.245566
т т т т т т т т т т т т т т т т т т т	0.001020	0.000785	0.001059	0.000993	0.001008	0.000851
тили тилен, Г	0.322178	0.367878	0.307934	0.400507	0.524908	0.349486
$\Delta T_{\rm c},{ m K}$	1.60601	1.65522	1.59401	1.79966	1.90642	1.52344
$(\varepsilon_{\kappa a \pi o p}) \cdot (-\Delta T_c), Дж$	-23768.4	-24496.6	-23590.8	-26634.3	-28214.4	-22546.4
$(\varepsilon_{\text{содерж}}) \cdot (-\Delta T_{\text{с}}), Дж$	-26.49	-27.46	-26.16	-30.32	-31.97	-24.71
$\Delta_{ m c} U_{ m HNO3(разл)},$ Дж	46.59	45.99	45.99	48.98	50.77	43.0
$\Delta U_{ m nonpaвкa},$ Дж	8.62	8.64	8.63	9.55	9.29	7.71
$-\Delta_{ m c} U_{ m xH}$, Дж	17.28	13.30	17.94	16.83	17.08	14.42
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm полиэтилен},$ Дж	14935.30	17053.83	14274.99	18566.42	24333.32	16201.23
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm c} $ Дж · Γ^{-1}	-25677.1	-25678.4	-25658.1	-25655.3	-25667.3	-25674.3
$-\Delta_{\rm c} U^{\rm o}$, Дж · г ⁻¹	25668.4					
$u(\Delta_{\rm c} U^{\rm o})$ Дж ·г ⁻¹			4.	1		

 $-\Delta_{c}\overline{U^{o}}$ – энергия сгорания левокарнитина при стандартном давлении;

m_{в-ва}, m_{хн}, m_{полиэтилена}., массы исследуемого вещества, хлопчатобумажной нити и полиэтилена;

 $\Delta T_{\rm c}$ – скорректированное повышение температуры от начальной до конечной температуры с поправкой на теплообмен;

 $\varepsilon_{\text{cont}}$ – энергетический эквивалент содержимого бомбы в их исходном $\varepsilon_{\text{cont}}^{i}$ и конечном состояниях $\varepsilon_{\text{cont}}^{f}$, вклад для содержимого бомбы рассчитывается с помощью уравнения ($\varepsilon_{\text{cont}}$)·(- ΔT_{c}) = ($\varepsilon_{\text{cont}}^{i}$)·(T^{i} - 298.15) + ($\varepsilon_{\text{cont}}^{f}$)·(298.15 - T^{f} + $\Delta T_{\text{corr.}}$);

 $\Delta_c U_{xh}$, $\Delta_c U_{noлиэтилен}$ – количество энергии, выделяющееся при сжигании хлопковой нити и полиэтилена;

Δ_cU_{HNO3} – энергия образования азотной кислоты;

 $\Delta U_{\text{поправка}}$ – поправка к стандартным условиям.

3.5.5. Стандартные термодинамические функции образования

Данные по энтальпии сгорания кристаллического левокарнитина и данные о стандартных энтальпиях образования газообразного CO_2 , N_2 и жидкой воды [95] использовались для оценки энтальпии образования исследуемого соединения при T = 298.15 К и p = 0,1 МПа (таблица 3.4.).

Энтропию образования рассчитывали по абсолютному значению энтропии левокарнитина S° (298.15) и литературным данным для углерода в форме графита С(гр) [95], газообразных водорода H₂(г) [95], кислорода O₂(г) [95], азота N₂(г) [95] при T = 298.15 К по методике, описанной ранее в разделе 2.2.5.

Функция Гиббса образования $\Delta_{f}G^{\circ}$ левокарнитина оценивалась по значениям $\Delta_{f}H^{\circ}$ и $\Delta_{f}S^{\circ}$ (таблица 3.23.). Значения соответствуют следующему процессу:

$$7 \cdot C(rp) + 7.5 \cdot H_2(r) + 1.5 \cdot O_2(r) + 0.5 \cdot N_2 \rightarrow C_7 H_{15} O_3 N_1 (\kappa p)$$
(3.21)

где в скобках указаны физические состояния реагентов: (гр) – графит; (г) – газообразное; (кр) – кристаллическое.

Таблица 3.23 Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования левокарнитина при *T* = 298.15 К и *p* = 0.1MPa

Соединение	$-\Delta_{\rm c}H^{\rm o}$,	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\mathrm{o}},$	$-\Delta_{\rm f}S^{\rm o}$,	$-\Delta_{\mathrm{f}}G^{\mathrm{o}},$	$\Delta_{ m sub}H^{ m o}{}_{ m m}$,	$-\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(\Gamma)_{\rm pacy},$
	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻¹
$C_7H_{15}O_3N_1$	4142.1±2.3	756.2±2.5	1182.5 ± 3.5	403.5±3	158.3	597.9

3.5.6. Определение энтальпии сублимации с помощью кварцевых микровесов

Для регистрации температурной зависимости скорости сублимации исследуемого соединения использовали метод пьезоэлектрического микровзвешивания.

Твердый образец левокарнитина растворили в дважды дистиллированной воде, и полученный раствор поместили внутри термостатируемого блока. После нагревания раствора до 363 К под воздействием вакуума (10⁻⁵ Па) в течении часа, получили твердую пленку исследуемого соединения, находящуюся в тесном контакте с поверхностью термостатируемого блока. Полученную пленку использовали для дальнейшего исследования.

Когда исследуемый образец нагревается и подвергается воздействию вакуума, определенное количество образца возгоняется и осаждается на поверхности кристалла кварца. Увеличение массы Δm на поверхности кварцевого кристалла вызывает изменение резонансной частоты Δf. Экспериментальные

температурной зависимости резонансной частоты (df/dt)данные по С применением уравнения Клаузиуса-Клапейрона использовались для оценки энтальпии сублимации. Скорость изменения частоты была преобразована в абсолютное давление пара в соответствии с процедурой, опубликованной В работе [118]. Тем не менее, неоднозначность в величине площади поверхности образца и неопределенность калибровки дает окончательную неопределенность абсолютного давления пара, сравнимую с самим абсолютным давлением пара, однако этого достаточно для определения уровня давления пара. Начальные значения изменения скорости резонансной частоты использовались для оценки энтальпии сублимации исследуемого соединения, и поэтому неопределенность абсолютного давления пара не влияет на неопределенность энтальпии сублимации.

Исследования проводились в интервале температур 398–440 К. Следует отметить, что полученное в первой серии экспериментов значение энтальпии в 156 кДж·моль⁻¹ возросло до 174 кДж·моль⁻¹ во время второй серии измерений. В то же время экспериментальные изменения резонансной частоты, регистрируемые при близких температурах, уменьшались в два раза. При наблюдении за исследуемым образцом было замечено, что его цвет изменился сначала от белого до темно-желтого, а затем частично в некоторых точках образца даже до коричневого. Кроме того, наблюдалась высокая потеря массы образца. Все выше сказанное косвенно свидетельствуют о том, что зафиксированное изменение энергии может быть связано с разложением левокарнитина в температурном интервале от 398 до 440 К в условиях вакуума.

Молекула левокарнитина существует как в виде цвиттериона, так и в виде нейтральной молекулы. Молекулярная форма левокарнитина является наиболее стабильной формой в газовом состоянии из-за стабилизирующего действия внутримолекулярной водородной связи. Для расчета энтальпии образования левокарнитина в газовой фазе была применена процедура «реакция атомизации». Результаты приведены в таблице 3.23.

114

Энтальпия сублимации левокарнитина оценивалась как разница между стандартными энтальпиями образования для данного исследуемого соединения в кристалле и газовом состоянии в соответствии со следующим уравнением:

$$\Delta_{\rm sub}H^{\rm o}_{\rm m} = \Delta_{\rm f}H^{\rm o}_{\rm m}(\kappa p) - \Delta_{\rm f}H^{\rm o}_{\rm m}(\Gamma)$$
(3.22)

Следует отметить, что оцениваемая таким образом энтальпия сублимации левокарнитина близка к экспериментальной величине, определенной в первом опыте с помощью метода пьезоэлектрического микровзвешивания.

3.5.7. Низко- и высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Подробная методика проведения эксперимента, его условия и обработка результатов приведены в разделе 2.1.5. настоящей работы. Целью исследования соединения данным методом являлось получение коэффициентов его теплового расширения.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки представлена на рисунке 3.17, значения данных параметров, коэффициенты теплового расширения и плотности приведены в таблице 3.24. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки описывается следующими полиномами:

$$a = -6.01399 \cdot 10^{-5} \cdot \text{T} + 7.46479 \ (150 \le \text{T} \le 425 \text{ K})$$

$$b = 3.03497 \cdot 10^{-4} \cdot \text{T} + 6.00858 \ (150 \le \text{T} \le 425 \text{ K})$$

$$c = 2.12587 \cdot 10^{-4} \cdot \text{T} + 9.49555 \ (150 \le \text{T} \le 425 \text{ K})$$

$$V = 2.50350 \cdot \text{T}^{-2} + 422.71911 \ (150 \le \text{T} \le 425 \text{ K})$$

$$\beta = 3.04895 \cdot \text{T}^{-4} + 97.64068 \ (150 \le \text{T} \le 425 \text{ K})$$

Таблица 3.24 Параметры элементарной ячейки и коэффициенты теплового расширения левокарнитина

<i>T</i> , K	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	$V, \text{\AA}^3$	β, °	ρ , Γ ·cm ⁻³
150	7.44 (3)	6.07 (2)	9.53 (2)	426 (2)	97.64 (22)	1.256
175	7.45 (3)	6.08 (3)	9.52 (2)	428 (2)	97.65 (25)	1.250
200	7.46 (3)	6.05 (2)	9.54 (2)	427 1)	97.76 (20)	1.253
225	7.48 (3)	6.06 (2)	9.55 (2)	429 (2)	97.96 (21)	1.247
250	7.45 (2)	6.08 (2)	9.55 (2)	429 (1)	97.84 (18)	1.247
275	7.44 (1)	6.07 (1)	9.55 (2)	428 (1)	97.60 (10)	1.250
300	7.43 (2)	6.11 (2)	9.56 (1)	430 (1)	97.76 (16)	1.245

Т, К	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	$V, Å^3$	β, °	ρ, г·см ⁻³
325	7.46 (2)	6.12 (2)	9.58 (1)	433 (1)	97.08 (16)	1.236
350	7.45 (2)	6.12 (1)	9.57 (1)	432 (1)	97.99 (13)	1.239
375	7.43 (2)	6.12 (2)	9.56 (1)	431 (1)	97.74 (18)	1.242
400	7.44 (2)	6.13 (2)	9.59 (1)	433 (1)	97.87 (26)	1.236
425	7.44 (2)	6.14 (2)	9.58 (1)	433 (1)	97.85 (15)	1.236
$\alpha \cdot 10^5$	-0.8	5.0	2.2	3.1	6.3	

Таблица 3.24 продолжение



Рис. 3.16 Зависимость параметров элементарной ячейки левокарнитина от температуры

Тепловое расширение левокарнитина анизотропно. Вдоль кристаллографической оси *а* происходит сжатие структуры, а вдоль оси *b* ее расширение, что связано с отсутствием сети водородных связей вдоль этого кристаллографического направления. Наиболее наглядно анизотропию теплового расширения демонстрируют фигуры теплового расширения, представленные на рисунке 3.17, позволяющие детально описать поведение соединения в широком интервале температур.



Рис. 3.17 2D фигуры теплового расширения левокарнитина

3.6. Витамин В₁₂ – цианокобаламин

Сведения о физико-химических свойствах цианокобаламина в литературе отсутствуют. В связи с этим нами [119] была исследована температурная зависимость теплоемкости $C_p^{o} = f(T)$ изучаемого соединения в области 6–343 К. Данные по низкотемпературной теплоемкости (T < 40 K) обработаны с помощью фрактальной теории теплоемкости твердых тел Дебая, оценена фрактальная исследуемого соединения. Экспериментальные данные размерность были использованы для расчета стандартных термодинамических функций: $C_{n}^{o}(T)$, $[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)], [S^{\circ}(T)-S^{\circ}(0)]$ и $[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)]$ в интервале температур от $T \to 0$ до 343 K. Методом калориметрии сгорания В калориметре сжигания С изотермической оболочкой и статической бомбой определена энергия сгорания цианокобаламина [120]. Рассчитаны стандартные термодинамические функции образования витамина B_{12} при T = 298.15 K.

3.6.1. Теплоемкость

Измерение теплоемкости проводили в интервале температур от 6 до 343 К. Macca образца, загруженного В калориметрическую ампулу вакуумного адиабатического калориметра БКТ-3.0, составляла 0.6512 г. 164 экспериментальных значения были получены в двух сериях экспериментов (Приложение, табл. 6). Теплоемкость образца варьировалась от 20% до 50% от общей теплоемкости калориметрической ампулы с веществом в диапазоне от 6 до 322 К. Методом наименьших квадратов установлены экспериментальные точки С_n в интервале температур 20-322 К, а также получены полиномиальные уравнения (уравнения (3.23) – (3.24)) зависимости теплоемкости от температуры. Соответствующие коэффициенты (А, В, С и т.д.), подобранные с помощью специальных программ, приведены в таблице 3.25.

$$C_{p}^{o} = A_{1} + B_{1} \cdot (T/30) + C_{1} \cdot (T/30)^{2} + D_{1} \cdot (T/30)^{3} + E_{1} \cdot (T/30)^{4} + F_{1} \cdot (T/30)^{5} + G_{1} \cdot (T/30)^{6} + H_{1} \cdot (T/30)^{7} + I_{1} \cdot (T/30)^{8} + J_{1} \cdot (T/30)^{9} + K_{1} \cdot (T/30)^{10}$$
(3.23)



Рис. 3.19 Температурная зависимость теплоемкости цианокобаламина

$$ln C_{p}^{o} = A_{2} + B_{2} \cdot ln(T/30) + C_{2} \cdot ln^{2}(T/30) + D_{2} \cdot ln^{3}(T/30) + E_{2} \cdot ln^{4}(T/30) + F_{2} \cdot ln^{5}(T/30) + G_{2} \cdot ln^{6}(T/30) + H_{2} \cdot ln^{7}(T/30) + I_{2} \cdot ln^{8}(T/30) + J_{2} \cdot ln^{9}(T/30) + K_{2} \cdot ln^{10}(T/30)$$
(3.24)

Т, К	6-50	40-350
Полиномиальный тип	1	2
A	-92.2752131	3.77812326
В	1637.53824	14.1360977
С	-11807.7191	-54.9593393
D	46796.9565	131.271004
E	-109684.983	-196.289360
F	163816.829	193.357349
G	-159946.556	-128.177346
Н	101626.561	56.7948066
Ι	-40459.9226	-16.1481246
J	9159.12578	2.66363660
K	-898.956691	-0.193617801

Таблица 3.25 Коэффициенты в полиномах $C_p^{o} = f(T)$ для цианокобаламина

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от усредненной кривой $C_p^{\circ} = f(T)$ составляло 0.15% в интервале от 6 до 40 K, 0.075% от 40 до 80 K и 0.050% в диапазоне от 80 до 343 K.

Молярная масса исследуемого соединения была рассчитана из таблицы атомных весов ИЮПАК [91].

Экспериментальные значения молярной теплоемкости цианокобаламина в диапазоне от 6 до 343 К и усредняющая кривая зависимости $C_p^{\circ} = f(T)$ представлены на рисунке 3.19. Теплоемкость этого вещества постепенно увеличивается с повышением температуры и не проявляет каких-либо видимых аномалий.

3.6.2. Мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости

Из экспериментальных значений низкотемпературной теплоемкости в диапазоне 20–40 К оценивали значение фрактальной размерности D цианокобаламина. Было обнаружено, что значение D = 1.8, $\theta_{max} = 223.0$ К. При этих значениях D и θ_{max} уравнение (2.15) воспроизводит экспериментальные

значения C_p^{o} в указанном температурном диапазоне, с погрешностью ± 0.17%. Значение *D* указывает на слоистую структуру исследуемого соединения [87–88, 100–101].

3.6.3. Стандартные термодинамические функции

Для расчета стандартных термодинамических функций (таблица 3.26.) рибофлавина его значения C_p^{o} экстраполировались от начальной температуры измерения (приблизительно 7 К) до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая (уравнение 3.3). Где n = 6 и θ_p (C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P) = 55.0 К. Уравнение (3.3) описывает экспериментальные значения C_p^{o} соединения между 7 и 10 К с погрешностью 2.15%.

При расчете функций предполагалось, что уравнение (3.3) воспроизводит значения C_p^{o} цианокобаламина при T < 7 K с той же ошибкой. Подробная методика расчета функций описана в разделе 2.2.3. данной работы. Ошибка значений функции для цианокобаламина составила ±1% при T <40 K, ±0,5% между 40 и 80 K, ±0,2% в диапазоне от 80 до 343 K.

Таблица 3.26 Термодинамические функции кристаллического цианокобаламина; $M = 1355.3652 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}, p^{\circ} = 0.1 \text{ МПа}$

<i>Т</i> , К	$C^{\mathrm{o}}_{\mathrm{p}}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{\circ}(T)-H^{\circ}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹
0	0	0	0	0
1	0.0234	0.000006	0.0078	0.000002
2	0.1871	0.000094	0.0624	0.000031
3	0.6316	0.00047	0.2105	0.000158
4	1.494	0.0015	0.4988	0.000499
5	2.883	0.0036	0.9711	0.001217
6	5.190	0.0074	1.660	0.002514
7	7.299	0.0140	2.605	0.004211
8	9.656	0.0221	3.741	0.007801
9	12.58	0.0335	5.053	0.01200
10	16.18	0.0475	6.547	0.01795
15	41.91	0.1886	17.62	0.07569
20	73.72	0.476	33.95	0.2030
25	109.1	0.932	54.14	0.4217
30	146.6	1.570	77.32	0.7494
35	184.3	2.398	102.7	1.199

<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}(T)$,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$	$S^{\circ}(T)$,	$-[G^{o}(T)-H^{o}(0)],$
	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	кДж∙моль⁻¹
40	222.3	3.414	129.8	1.780
45	259.7	4.620	158.2	2.499
50	294.4	6.006	187.3	3.363
60	364.4	9.299	247.2	5.535
70	433.8	13.29	308.6	8.313
80	499.6	17.96	370.9	11.71
90	561.5	23.27	433.4	15.73
100	620.7	29.18	495.6	20.38
110	678.1	35.68	557.5	25.64
120	734.5	42.74	618.9	31.53
130	790.5	50.37	679.9	38.02
140	846.4	58.55	740.5	45.12
150	902.4	67.30	800.9	52.83
160	958.5	76.60	860.9	61.14
170	1015	86.47	920.7	70.05
180	1070	96.89	980.2	79.55
190	1126	107.9	1040	89.65
200	1181	119.4	1099	100.3
210	1235	131.5	1158	111.6
220	1289	144.1	1216	123.5
230	1343	157.3	1275	136.0
240	1397	171.0	1333	149.0
250	1450	185.2	1391	162.6
260	1505	200.0	1449	176.8
270	1560	215.3	1507	191.6
273.15	1577	220.3	1525	196.4
280	1616	231.2	1565	207.0
290	1673	247.6	1623	222.9
298.15	1721	261.5	1670	236.3
300	1732	264.7	1680	239.4
310	1791	282.3	1738	256.5
320	1850	300.5	1796	274.2
330	1907	319.3	1854	292.4
340	1962	338.6	1911	311.2

Таблица 3.26 <i>n</i>	родолжение
------------------------------	------------

 $u_r(C_p^{\circ}(T)) = \pm 2\%$ (5 < T < 20 K); $\pm 0.5\%$ (20 < T < 40 K); $\pm 0.2\%$ (T > 40 K), u_r (величина функции) = $\pm 1\%$ (T < 40 K); $\pm 0.5\%$ (40 < T < 80 K); $\pm 0.2\%$ (80 < T < 346 K)., $u_r(p) = \pm 1\%$ (P = 0.68).

3.6.4. Энергия и энтальпия сгорания

Для определения энергии сгорания цианокобаламина было проведено шесть опытов по его сжиганию в калориметрической бомбе. Масса образца и другие данные эксперимента приведены в таблице 3.27. Подробная методика подготовки и проведения опыта описана в разделе 2.1.2. данной диссертационной работы.

Величина	Эксперимен	Т				
	1	2	3	4	5	6
та т	0.15345	0.1600	0.1466	0.1580	0.1595	0.1607
т _{пар} , г ^а	0.6920	0.6989	0.7024	0.7021	0.7050	0.7059
m_{XH}, Γ^{a}	0.0025	0.0022	0.00235	0.00215	0.0021	0.0019
W, Дж [.] К ^{-1б}	14805	14805	14805	14805	14805	14805
Δt, K ^B	2.443105	2.475455	2.463935	2.483210	2.493200	2.497915
$-\Delta_{\rm c}U_{\Sigma},$ Дж ^г	36170.2	36649.1	36478.6	36763.9	36911.8	36981.6
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm пар}^{-}$, Дж ^д	32347.1	32668.2	32831.8	32818.7	32954.3	32997.3
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm XH}$, Дж ^д	42.0	36.5	39.3	36.0	35.6	32.1
$-\Delta_{\rm c} U_{\rm HNO3}$, Дж ^е	5.9	10.5	8.2	8.8	9.4	11.7
$-\Delta_{\rm c}U_{\rm C}$, Дж ^ж	9.8	16.4	16.4	-	26.2	26.2
$-\Delta_{\rm c}U$, Дж $\cdot \Gamma^{-1}$ з	24666.0	24689.4	24663.7	24686.1	24694.0	24683.9
$-\Delta_{ m c}\overline{U}$, Дж \cdot г $^{-1}$	24681 ± 10					

Таблица 3.27 Экспериментальные данные по энергии сгорания цианокобаламин при *T* = 298.15К

 $-\Delta_{\rm c}\overline{U} = 24681 \pm 10$ Дж·г⁻¹ = 33452 ± 14 кДж·моль⁻¹, средняя энергия сгорания цианокобаламина;

 $-\Delta_{c}U^{o} = 33435 \pm 14$ кДж·моль⁻¹, энергия сгорания цианокобаламина при стандартном давлении; ^a m_{в-ва}, m_{пар}., m_{хн} – массы исследуемого вещества, парафина и хлопчатобумажной нити;

⁶ W – энергетический эквивалент калориметра;

^в Δt – подъем температуры с поправкой на теплообмен;

^г $\Delta_c U_{\Sigma}$ – общая энергия, выделяемая входе эксперимента;

^{*д*} $\Delta_{c}U_{nap}$, $\Delta_{c}U_{xh}$ – количество энергии, выделяющееся при сжигании парафина и хлопковой нити; ^{*е*} $\Delta_{c}U_{HNO3}$ – энергия образования азотной кислоты;

^ж $\Delta_{\rm c} U_{\rm C}$ – поправка на неполноту сгорания углерода;

³ $\Delta_c U$ – энергия, выделяемая при горении цианокобаламина.

В результате эксперимента была определена энергия и энтальпия сгорания цианокобаламина при *T* = 298.15 К и стандартном давлении.

Приняли, что реакция, протекающая в бомбе, имеет следующий вид:

 $C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P(\kappa p) + 79.75 \cdot O_2(\Gamma) \rightarrow 63 \cdot CO_2(\Gamma) + 42.875 \cdot H_2O(\kappa) + 0.75 \cdot CoO(\kappa p) + 0.125 \cdot Co_2P_2O_7(\kappa p) + 0.75 \cdot H_3PO_4(p-p, 700 H_2O) + 7 \cdot N_2(\Gamma)$ (3.25)

В скобках приведены физические состояния реагентов: (кр) – кристаллическое; (г) – газообразное; (ж) – жидкость.

Различными физико-химическими методами были установлены продукты сгорания витамина В₁₂ в условиях калориметрического эксперимента. Во-первых, с помощью порошковой рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD-6000) были идентифицированы твердые продукты сгорания цианокобаламина. Во-вторых, с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Shimadzu AA-6300) были проанализированы капли жидкости, образовавшиеся после сгорания исследуемого

вещества на внутренней поверхности калориметрической бомбы на предмет содержания в них фосфора. В-третьих, эти же капли жидкости титровали с целью определения количества неорганических кислот (Mettler Toledo pH-метр Five Easy FE-20). В-четвертых, с помощью газовой хроматографии (Shimadzu GC2010 Plus) был проведен анализ газовой фазы калориметрической бомбы после эксперимента.

3.6.5. Стандартные термодинамические функции образования

Данные по энтальпии сгорания кристаллического цианокобаламина были использованы для расчета энтальпии образования данного соединения при T = 298.15К и p = 0,1 МПа (таблица 3.28). В связи с тем, что стандартная энтальпия образования дифосфата кобальта в литературе отсутствуют, мы рассчитали данную величину и стандартную энтропию образования данного соединения при 298.15 К (таблица 3.28), используя работы [121, 122], в которых содержится абсолютная энтропия и стандартная функция Гиббса образования Со₂P₂O₇.

Энтропию образования рассчитывали по абсолютному значению энтропии цианокобаламина S° (298.15) и литературным данным для углерода в форме графита С(гр) [95], газообразных водорода H₂(г) [95], кислорода O₂(г) [95], азота N₂(г) [95], кобальта Со [95] и фосфора Р [95] при *T* = 298.15 К по методике, описанной ранее в разделе 2.2.5.

Функция Гиббса образования $\Delta_{\rm f}G^{\rm o}$ цианокобаламина оценивалась по значениям $\Delta_{\rm f}H^{\rm o}$ и $\Delta_{\rm f}S^{\rm o}$ (таблица 3.28). Значения соответствуют следующему процессу:

 $63 \cdot C(\Gamma p) + 44 \cdot H_2(\Gamma) + 7 \cdot N_2(\Gamma) + 7 \cdot O_2(\Gamma) + Co(\kappa p) + P(\kappa p) \rightarrow C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P(\kappa p)$ (3.26)

где в скобках указаны физические состояния реагентов: (гр) – графит; (г) – газообразное; (кр) – кристаллическое.

Таблица 3.28 Энтальпия сгорания и термодинамические характеристики образования цианокобаламина и пирофосфата кобальта при *T* = 298.15 K и *p* = 0.1MPa

Соединение	$-\Delta_{\rm c}H^{\rm o}$,	$-\Delta_{\mathrm{f}}H^{\mathrm{o}},$	$-\Delta_{\rm f} H^{ m o}, \qquad -\Delta_{\rm f} S^{ m o},$	
	кДж∙моль⁻¹	кДж∙моль⁻ ¹	Дж·К⁻¹ ·мольІ⁻¹	кДж∙моль⁻¹
C ₆₃ H ₈₈ CoN ₁₄ O ₁₄ P	33459 ± 14	5017 ± 15	7281 ± 5	2846 ± 15
$Co_2P_2O_7$	_	2273 ± 7	654.3 ± 1.2	2078 ± 7 [122]

3.6.6. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термический анализ, методика проведения которого описана в разделе 2.1.4. настоящей работы, позволил установить некоторые особенности процессов, происходящих в исследуемом соединении при нагревании.



Рис. 3.20 ДСК кривая цианокобаламина

На рисунке 3.20 представлена кривая ДСК цианоокбаламина, где наблюдаются три эндотермических эффекта при 504, 522, 530 К. Эти эффекты связаны с разложением лигандов, координированных на атом кобальта. Уже после первого эффекта наблюдалось изменение цвета темно-красных кристаллов цианокобаламина на черный цвет аморфного порошка, наличие которого было подтверждено данными рентгеновской дифракции.

Заключение

Группа витаминов В насчитывает 15 витаминов и витаминоподобных соединений. Из них, в качестве объектов исследования нами были выбраны следующие: рибофлавин, никотиновая кислота, мио-инозитол, дигидрат фолиевой кислоты, левокарнитин, цианокобаламин.

Для пяти исследуемых соединений были определены энергии их сгорания в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К. Для никотиновой кислоты данная величина была получена ранее в университете Манчестера. Продукты сгорания всех исследуемых соединений, кроме витамина В₁₂ представляют собой классические наборы продуктов сгорания органического цианокобаламин соединения. Так как является металлорганическим соединением, среди продуктов его сгорания были обнаружены вещества, для идентификации которых использовали различные физико-химическими С помощью порошковой рентгеновской дифракции были методы. идентифицированы твердые продукты сгорания цианокобаламина пирофосфат и оксид кобальта, а капли жидкости, образовавшиеся после сгорания исследуемого вещества на внутренней поверхности калориметрической бомбы, титровали с целью определения количества неорганических кислот.

Следующей задачей диссертационной работы было изучение температурной зависимости теплоемкости исследуемых соединений. Все соединения в рассмотренном интервале температур находились в стабильном состоянии. Их теплоемкости плавно увеличиваются с ростом температуры и не имеют каких-либо особенностей, что свидетельствует об отсутствие переходов в исследуемых соединениях во всем рассмотренном интервале температур, то есть в области средних и низких температур. Полученные температурные зависимости экстраполировались от начальной температуры измерения до 0 К по функции теплоемкости твердых тел Дебая. В таблице 3.29 представлены значения температур Дебая.

126

Витамин (формула)	θ_D, K
$B_2 (C_{17}H_{20}N_4O_6)$	83.0
B_3 (C ₅ H ₄ N–COOH)	108.7
$B_8 (C_6 H_{12} O_6)$	95.1
$B_9 (C_{19}H_{19}N_7O_6 \cdot 2H_2O)$	95.5
B ₁₁ (C ₇ H ₁₅ NO ₃)	81.7
$B_{12} \left(C_{63} H_{89} Co N_{14} O_{14} P \right)$	55.0

Таблица 3.29 Значения температур Дебая всех исследуемых соединений

На основании полученных экспериментальных данных мы рассчитали стандартные термодинамические функции, такие как абсолютная энтропия, энтальпия и функция Гиббса нагревания всех рассматриваемых соединений и во всем интервале температур.

Представлялось интересным получить ДЛЯ изученных веществ значения фрактальной размерности по экспериментальным данным о низкотемпературной теплоемкости. Так. по полученным значениям фрактальной размерности И характеристической температуре Дебая витамины можно условно разделить на две группы. В первую группу входят следующие витамины: В₂, В₃, В₉, В₁₂. Значение их фрактальной размерности колеблется около 2, что указывает на слоистую топологию структуры. Ко второй группе нами был отнесен мио-инозитол и левокарнитин, значение размерности которых составляет 1.5, что указывает на смешанную цепочечно-слоистую топологию структуры, возникающую, всей ПО видимости, из-за присутствия разветвлённой сети водородных связей в структуре данных соединений (таблица 3.30).

Таблица 3.30 Значения фрактальных размерностей D и характеристических температур

Витамин (формула)	D	θ_{max}, \mathbf{K}
$B_2 (C_{17}H_{20}N_4O_6)$	2.0	182.6
B ₃ (C ₅ H ₄ N–COOH)	2.2	192.7

Витамин (формула)	D	θ_{max}, \mathbf{K}
$B_9 (C_{19}H_{19}N_7O_6 \cdot 2H_2O)$	2.0	223.6
$B_8 (C_6 H_{12} O_6)$	1.5	271.5
B ₁₁ (C ₇ H ₁₅ NO ₃)	1.4	303.2
$B_{12} (C_{63}H_{89}CoN_{14}O_{14}P)$	1.8	223.0

Таблица 3.30 продолжение

По стандартной энтальпии значениям сгорания И данным 0 стандартных энтальпиях образования продуктов сгорания вычислили стандартные энтальпии образования исследуемых соединений. Используя значения абсолютных энтропий изученных веществ при T=298.5 К и соответствующих простых веществ, были рассчитаны значения стандартных энтропий образования соединений. По значениям стандартных энтальпий и энтропий образования по уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитали стандартные функции Гиббса образования исследуемых соединений при *T*=298.15 К (таблица 3.31).

Витамины группы В нельзя отнести к одному классу соединений, все они отличаются по своей структуре и составу, поэтому не ожидалось, что зависимость их термодинамических параметров от молярной массы будет линейной. Однако все полученные нами термодинамические функции исследуемых соединений фактически линейно зависят от молекулярной массы веществ, за исключение витамина В₈ (мио-инозитола) (рис. 3.21.). Вероятно, это связано с тем, что мио-инозитол – единственный из изученных нами витаминов,который имеет в своем составе только три типа атомов (С, O, H).

Таблица 3.31 Энтальпии сгорания и термодинамические характеристики образования витаминов группы В при *T* = 298.15 К и *p* = 0.1MPa

Витамины	$-\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(298)$	$-\Delta_{\rm f}S^{\rm o}(298)$	$-\Delta_{\rm f}G^{\rm o}(298)$	$\Delta_{ m sub} H^{ m o}{}_{ m m}$
	(кДж∙моль⁻¹)	(Дж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹)	(кДж∙моль⁻¹)	(кДж·моль⁻¹)
B ₂	1432 ± 13	1961 ± 3	847 ± 14	

Витамины	$-\Delta_{\rm f} H^{\rm o}(298)$	$-\Delta_{\rm f}S^{\rm o}(298)$	$-\Delta_{\rm f}G^{\rm o}(298)$	$\Delta_{ m sub} H^{ m o}{}_{ m m}$
	(кДж∙моль⁻1)	$(Дж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1})$	(кДж∙моль⁻1)	(кДж∙моль⁻¹)
B ₃	$344.9 \pm 0.9*$	503 ± 3	195 ± 2	112.1±1*
B_8	1329.3 ± 2.3	1232.5 ± 3.5	962 ± 3	173.9±1.2
B_9	1821.0 ± 5.7	2515.5 ± 9.5	1071 ± 6	Не удалось определить
B_{11}	756.2 ± 2.5	1182.5 ± 3.5	404 ± 3	Не удалось определить
B ₁₂	5017 ± 15	7281 ± 5	2846 ± 15	

Таблица 3.31 продолжение

литературные данные





Для регистрации температурной зависимости скорости сублимации исследуемых соединений использовали метод пьезоэлектрического

микровзвешивания. На рисунке 3.22 представлена линейная зависимость натурального логарифма давления насыщенного пара мио-инозитола от обратной температуры. Тангенс наклона этой зависимости дает возможность вычислить мольную энтальпию сублимации твердого образца миоинозитола.

Аналогичные исследования по определению энтальпии сублимации были проведены для левокарнитина. Было установлено, что образец исследуемого соединения подвергается разложению условиях В Энтальпия сублимации левокарнитина оценивалась как эксперимента. разница между стандартными энтальпиями образования для данного исследуемого соединения в кристалле и газовом состоянии (таблица 3.31). Энтальпия образования витамина В₁₁ в газовом состоянии была рассчитана в лаборатории университете Ростока.



Рис. 3.22 Зависимость натурального логарифма давления насыщенного пара мио-инозитола от обратной температуры

Изучение термических свойств и особенностей теплового расширения витаминов проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и низкотемпературной рентгенографии.

На кривых ДСК рибофлавина и цианокобаламина наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с их плавление и разложением соответственно.

Методом низкотемпературной рентгенографии были изучены никотиновая кислота, мио-инозитол, следующие витамины: дигидрат фолиевой кислоты, левокарнитин. Тепловое расширение всех исследуемых соединений анизотропно. Коэффициенты расширения теплового представлены в таблице 3.32. Из всех изученных соединений наибольшие тепловые деформации наблюдаются у никотиновой кислоты.

Соединение	<i>Т</i> , К	$\alpha_a \cdot 10^5$, K ⁻¹	$\alpha_b \cdot 10^5$, K ⁻¹	$\alpha_c \cdot 10^5$, K ⁻¹	$\alpha_{\beta} \cdot 10^5, \mathrm{K}^{-1}$	$\alpha_{v} \cdot 10^{5}, \mathrm{K}^{-1}$
B ₃	150	-5.2	5.1	5.4	-8.9	13.4
	300	-5.1	6.6	11.7	-7.4	19.6
	425	-5.0	7.9	16.7	-6.1	24.6
\mathbf{B}_8	150	0.0	0.0	0.5	0.5	0.2
	300	2.1	1.1	1.9	-0.2	5.1
	450	4.3	2.1	3.2	-0.8	9.9
B ₉	300	4.9	-0.3	0.9	_	5.5
B_{11}	300	-0.8	5.0	2.2	3.1	6.3

Таблица 3.32 Коэффициенты теплового расширения исследуемых витаминов

Для всех исследуемых витаминов были рассчитаны температурные зависимости плотности кристалла на основе температурной зависимости объема элементарных ячеек.

Выводы

- 1. Впервые методом вакуумной адиабатической калориметрии определены температурные зависимости изобарной теплоемкости шести витаминов группы В в широком интервале температур, получен массив стандартных термодинамических функций: $C_p^o(T)$, $[H^o(T)-H^o(0)], [S^o(T)-S^o(0)]$ и $[G^o(T)-H^o(0)]$ для области от $T \to 0$ до 350 К для всех изученных веществ.
- B_{11} , B_{12}) в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К. Продукты всех исследуемых соединений, сгорания кроме витамина В₁₂ представляют собой классические наборы продуктов сгорания органического соединения, так как цианокобаламин является металлорганическим соединением, среди продуктов его сгорания были обнаружены вещества, для идентификации которых использовали различные физико-химические методы исследования.
- Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости (*T* < 50 K) и установлено, что большая часть соединений (B₂, B₃, B₉, B₁₂) имеет слоистую структуру. Два соединения (B₈, B₁₁) имеют смешанную цепочечно-слоистую топологию структуру.
- 4. Рассчитаны стандартные термодинамические параметры образования $\Delta_f H^o$, $\Delta_f S^o$, $\Delta_f G^o$ исследуемых соединений в кристаллическом состоянии при T = 298.15 К, проведен термодинамический анализ некоторых реакций с участием никотиновой кислоты и мио-инозитола.
- 5. Определена энтальпия сублимации мио-инозитола с помощью кварцевых микровесов. Проведено исследование термических свойств рибофлавина и цианокобаламина с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, изучено тепловое расширение никотиновой кислоты, мио-инозитола, дигидрата фолиевой кислоты и левокарнитина методом низкотемпературной рентгенографии.

Список литературы

[1] Слепченко, Г.Б. Инструментальный анализ биологически активных веществ и лекарственных средств. / Слепченко, Г.Б., В.И. Дерябина, Д.М. Гиндуллина, Н.П. Пикула, А.А. Бакибаев // Томск: Томский политехнический университет. – 2015. – С. 198.

[2] Ауэрман, Т.Л. Основы биохимии. / Т.Л. Ауэрман, Т.Г. Генералова, Г.М. Суслянок // Москва: ИНФРА-М. – 2017. – С. 400.

[3] Димитриев, Е.Д. Биохимия. / Е.Д. Димитриев, А.Д. Амбросьева // Москва: Дашков и К^о. – 2012. – С. 168.

[4] Davis, R.E. Clinical chemistry of thiamin. / R.E. Davis, G.C. Icke // Adv. Clin.
Chem. – 1983. – V. 23. – P. 93–140.

[5] Iber, F.L. Thiamin in the elderly-relation to alcoholism and to neurological degenerative disease. / F.L. Iber, J.P. Blass, M. Brin, C.M. Leevy // Am. J. Clin. Nutr. – 1982. – P. 1067–1082.

[6] Ross, A.C. Modern nutrition in health and disease. / A.C. Ross, B. Caballero,
R.J. Cousins, K.L. Tucker, T.R. Ziegler // Lippincott Williams & Wilkins. – 2006.
– P. 1646.

[7] Combs, G.F. The vitamins: fundamental aspects in nutrition and health. / G.F.
 Combs // Burlington, MA: Elsevier Academic Press. – 2008. – P. 583.

[8] Ovchinnikova, E.V. Oxidation of β -picoline to nicotinic acid over V₂O₅-TiO₂

catalyst: kinetic studies and reaction mechanism / E.V. Ovchinnikova, T.V. Andrushkevich, G.Ya. Popova, V.D. Meshcheryakov, V.A. Chumachenko // Chem. Eng. J. – 2009. –V. 154. – P. 60–68.

[9] Морозкина, Т.С. Витамины. / Т.С. Морозкина, А.Г. Мойсеёнок // Минск: ООО «Асар». – 2002. – С. 112.

[10] Березовский, В.М. Химия витаминов. / В.М. Березовский // Москва: Пищевая промышленность. – 1973. – С. 632.

[11] Combs, G.F. The Vitamins. / G.F. Combs, J.P. McClung // Fundamental Aspects in Nutrition and Health. – 2017. – P. 387–398.

[12] Овчинников, Ю. А. Биоорганическая химия. / Ю. А. Овчинников // М: Просвещение. – 1987. – С. 816.

[13] Loewus, F.A. Myo-inositol metabolism in plants. / F.A. Loewus, P.N. Murthy
// Plant Science. - 2000. - V. 150. - P. 1-19.

[14] Weinstein, S.J. Null association between prostate cancer and serum folate, vitamin B_6 , vitamin B_{12} , and homocysteine. / S.J. Weinstein, T.J. Hartman, R. Stolzenberg-Solomon, P. Pietinen, M.J. Barrett, P.R. Taylor, J. Virtamo, D. Albanes // Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. -2003. - V. 12. - P. 1271-1272.

[15] Bieber, L.L. Carnitine. / L. L. Bieber // Ann. Rev. Biochem. – 1988. – V. 57. –
P. 261–283.

[16] O'Leary F., Vitamin B_{12} in health and disease. / F. O'Leary, S. Samman // Nutrients. – 2010. – V. 2. – P. 299–316.

[17] Löffler, M. More than just an intermediate of pyrimidine de novo synthesis orotic acid. / M. Löffler, E.A.Carrey, E. Zameitat // Journal of Genetics and Genomics. – 2015. – V. 42. – I. 5. – P. 207–219.

[18] Goncalves, E.M. Thermodynamic studies of nicotinic acid. / E.M. Goncalves,
M.E. Minas da Piedade // UNIVERSIDADE DE LISBOA. – 2011. – P. 205.

[19] Johnson, W.H. The enthalpies of combustion and formation of nicotinic acid and creatinine. / W.H. Johnson // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. – 1975. – V. 79 A. – N_{2} 2. – P. 425–429.

[20] Sato-Toshima, T. Enthalpies of combustion of organic compounds. IV.
Acetaneilide and nicotinic acid. / T. Sato-Toshima, A. Kamaguchi, K. Nishiyama,
M. Sakiyama, S. Seki // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1983. – V. 56. – P. 51-54.

[21] Sabbah, R. Thermodynamics of intermolecular and intramolecular bonds in three carboxypyridinic acids (picolinic, nicotinic and isonicotinic acids). / R. Sabbah, S. Ider // Can. J. Chem. – 1999. – V. 77. – P. 249–257.

[22] Bickerton, J. Enthalpies of combustion of the three aminopyridines and the three cyanopyridines. / J. Bickerton, G. Pilcher, G. Al-Takhin // J. Chem. Thermodyn. – 1984. – V. 16. – P. 373–378.

[23] Ribeiro da Silva, M. D. Standard molar enthalpy of sublimation of crystalline
3-pyridinecarboxylic acid. / M. D. Ribeiro da Silva, J. M. Goncalves, W. E. Acree
// J. Chem. Thermodyn. – 2000. – V. 32. – P. 1071–1073.

[24] Menon, D. A. TG–DTA study of the sublimation of nicotinic acid. / D. Menon, D. Dollimore, K. S. Alexander // Thermochim. Acta. – 2002. –P. 237–241.
[25] Wang, S.X. Calorimetric study and thermal analysis of crystalline nicotinic acid / S.X. Wang, Z.C. Tan, Y.Y. Di, F. Xu, M.H. Wang, L.X. Sun, T. Zhang // J. Therm. Anal. Cal. – 2004. – V. 76. – P. 335–342.

[26] Di, Y.Y. Low-temperature heat capacities and standard molar enthalpy of formation of nicotinic acid. / Y.Y. Di, Q. Shi, Z.C. Tan, L.X. Sun // Acta Chim. Sinica. –2007. – V. 65. – P. 1940–1946.

[27] Abhinav, J. Heat capacity and thermodynamics of solid and liquid pyridine-3-carboxylic acid (nicotinic acid) overthe temperature range 296 K to531 K / J. Abhinav, C.E.S. Bernardes, M.E. Minas da Piedade // J.Chem.Thermodyn. – 2012. – V. 55. – P. 23–28.

[28] Santos, R.C. Energetics and Structure of Hydroxynicotinic Acids. Crystal structures of 2-,4-,6-hydroxynicotinic and 5-chloro-6-hydroxynicotinic acids. / R.C. Santos, R.M.B.B.M. Figueira, M.F.M. Piedade, H.P. Diogo, M.E. Minas da Piedade // J. Phys. Chem. B. – 2009. – V. 113. – P. 14291–14309.

[29] Khodzhaeva, M.G. Thermodynamic properties of 2-methyl-3-hydroxy-4,5dihydroxymethylpyridine. / M.G. Khodzhaeva, B.G. Iskhakov, M.A. Pulatova // Uzb. Khim. Zhur. – 1990. – V. 1. – P. 15–17.

[30] Lian, Y.N. Polyol-water interactions as reflected by aqueous heat capacity values. / Y.N. Lian, A.T. Chen, J. Suurkuusk, I. Wadsoe // Acta Chem. Scand. – 1982. – V. A36. – I. 9. – P. 735–739.

[31] Satoh, S. The heat capacities of some organic compounds containing nitrogen and the atomic heat of nitrogen. / S. Satoh, T. Sogabe // Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo). – 1941. – V. 38. – P. 231–237.

[32] Nabavian, P.M. Thermodynamique de composes azotes. II. Etude thermochimique des acides aminobenzoiques, de la pyrimidine, de l'uracile et de la

thymine. / P.M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel, M. Laffitte // J. Chim. Phys. – 1977. – V. 74. – P. 115–126.

[33] Raza, K. Polymorphism: the phenomenon affecting the performance of drugs.
/ K. Raza, P. Kumar, Sh. Ratan, R. Malik, Sh. Arora // SOJ Pharmacy & Pharmaceutical Sciences. – 2014. – V. 1. – I. 2. – P. 10.

[34] Guranda, D.T. Drug synthesis methods and manufacturing technologies. / D.T. Guranda, G.N.G. Deeva // Pharm. Chem. J. – 2010. – V. 44. – P. 22–28.

[35] Li, H. Multiple approaches to pharmaceutical polymorphism investigation a case study. / H. Li, Y.H. Kiang, J. Jona // Eur. J. Pharm. Sci. – 2009. – V. 38. – I. 5. – P. 426–32.

[36] Balasubramanian, T. Thiamine dichloride monohydrate: Vitamin B1 (form III). / T. Balasubramanian, S. R. Jebas, S. Thamotharan, G. Rheinwald, A.G. Lang
// Acta Cryst. E62. – 2006. – P. o290–o292.

[37] Kraut, J. The crystal structure of thiamine hydrochloride (vitamin B_1). / J. Kraut, H. J. Reed // Acta Cryst. -1962. - V. 15. - P. 747-757.

[38] Suh, I.-H. Polymorphism of vitamin B_1 / I.-H. Suh, Y.-I. Kim // Rep. R. I. Chem. Spect. Chungnam. – 1982. – V. 3. – P. 36–45.

[39] Herbstein, F.H. On the polymorphism of thiamine dichloride monohydrate (Vitamin B₁) / F.H. Herbstein, H. Shengzhi // Acta Cryst. E63. – 2007. – P. e22–e23.

[40] Te, R.L. X-ray diffraction and solid-state NMR investigation of the single-crystal to single-crystal dehydration of thiamine hydrochloride monohydrate. / R.L.
Te, U.J. Griesser, K.B. Morris, S.R. Byrn, J.G. Stowell // Cryst. Growth Design. – 2003. – V. 3. – P. 997–1004.

[41] Gloor, A. Process for the purification of riboflavin / A. Gloor // Patent US 2006/0240112 A1. – 2006.

[42] Wright, W. B. The crystal structure of nicotinic acid. / W. B. Wright, G. S. D.King // Acta Cryst. - 1953. - V. 6. - P. 305-317.

[43] Hanic, F. The crystal structure of pyridoxine hydrochloride. A comparison of the symbolic addition procedure and the heavy atom method. / F. Hanic // Acta Cryst. -1966. - V. 21. - P. 332-340.

[44] DeTitta, G.T. Molecular structure of biotin. Results of two independent crystal structure investigations. / G.T. DeTitta, J.W. Edmonds, W. Stallings, J. Donohue // Journal of the American Chemical Society. – 1976. – V. 98. – I. 7. – P. 1920–1926.

[45] Rabinowitz I.N., The crystal structure of myo-inositol. / I.N. Rabinowitz, J.
 Kraut // Acta Cryst. – 1964. – V. 17. – P. 159–168.

[46] Izutsu, K. Effects of formulation and process factors on the crystal structure of freeze-dried myo-inositol. / K. Izutsu, C. Yomota, H. Okuda, T. Kawanishi, T. Yamaki, R. Ohdate, Z. Yu, E. Yonemochi, K. Terada // Journal of pharmaceutical sciences. – 2014. – V. 103. – I. 8. – P. 2347–2355.

[47] Mastropaolo, D. Folic acid: crystal structure and implications for enzyme binding. / D. Mastropaolo, A. Camerman, N. Camerman // Science. – 1980. – V. 210. – P. 334–336.

[48] Gandour, R.D. Crystal structures of carnitine and acetylcarnitine zwitterions: a structural hypothesis for mode of action. / R.D. Gandour, W. J. Colucci, F.R. Fronczek // Bioorganic chemistry. – 1985. – V. 13. – P. 197–208.

[49] Brink-Shoemaker, C. The structure of vitamin B_{12} VI. The structure of crystals of vitamin B_{12} grown from and immersed in water. / C. Brink-Shoemaker, D.W.J. Cruickshank, D.C. Hodgkin, M.J. Kamper // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1964. – V. 278. – P. 1–26.

[50] Fabbiani, F. Pressure-induced structural changes in wet vitamin B_{12} . / F. Fabbiani, G. Buth, B. Dittrich, H. Sowa // The royal society of chemistry. – 2010. – V. 12. – P. 2541–2550.

[51] Hodgkin, D.C. The structure of vitamin B_{12} . I. An outline jf the crystallographic investigation of vitamin B_{12} . / D.C. Hodgkin, J. Kamper, J. Lindsey, M. MacKay, J. Pickworth, J.H. Robertson, C. Brink-Shoemaker, J.G.

White, R.J. Prosen, K.N. Trueblood // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1957. – V. 242. – P. 228–263.

[52] Hodgkin, D.C. The structure of vitamin B_{12} . IV. The x-ray analysis of airdried crystals of B_{12} . / D.C. Hodgkin, J. Lindsey, R.A. Sparks, K.N. Trueblood, J.C. White // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1962. – V. 266. – P. 494–517.

[53] Hodgkin, D.C. The structure of vitamin B_{12} . II. The crystal structure of a hexacarboxylic acid obtained by the degradation of vitamin B_{12} . / D.C. Hodgkin, J. Pickworth, J.H. Robertson, R. J. Prosen, R.A. Sparks, K.N. Trueblood. Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1959. – V. 251. – P. 306–352.

[54] Hawkinson, S.W. The structure of vitamin B_{12} . VIII. The crystal structure of vitamin B_{12} -5-phosphate. / S.W. Hawkinson, S.L. Coulter, M.L. Creaves // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1970. – V. 318. – P. 143–167.

[55] Krautler, B. Direct evidence for the conformational deformation of the corrin ring by the nucleotide base in vitamin B_{12} : synthesis and solution spectroscopic and crystal structure analysis of co β -cyanoimidazolylcobamidel. / B. Krautler, R. Konrat, E. Stupperich, G. Farber, K. Gruber, C. Kratky, C. Kratki // Inorg. Chem. – 1994. – V. 33. – P. 4128–4139.

[56] Mebs, S. Electron densities of three B_{12} vitamins. / S. Mebs, J. Henn, B. Dittrich, C. Paulmann, P. Luger, J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – P. 8366–8378.

[57] Hannibal, L. High resolution crystal structure of the methylcobalamin analogues ethylcobalamin and butylcobalamin by x-ray synchrotron diffraction. /
L. Hannibal, C. Smith, J. Smith, A. Axhemi, A. Miller, S. Wang, N. Brasch, D. Jacobsen // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – P. 6615–6622.

[58] Lai, T.F. The crystal structure of p-aminobenzoic acid. / T.F. Lai, R.E. Marsh
// Acta Cryst. – 1967. – V. 22. – P. 885–893.

[59] Rehman, M. Solubility and precipitation of nicotinic acid in supercritical carbon dioxide. / M. Rehman, B. Y. Shekunov, P. York, P. Colthorpe // J. Pharm. Sci. – 2001. – V. 90. – P. 1570–1582. [60] Moussaoui, A.E. Solid-state interaction of nordazepam-III and nicotinic-acid.
A.E. Moussaoui, A. Chauvet, J. Masse // J. Therm. Anal. – 1993. – V. 39. – P. 619–632.

[61] Wang, S.X. Calorimetric study and thermal analysis of crystalline nicotinic acid. / S.X. Wang, Z.C. Tan, Y.Y. Di, F. Xu, M.H. Wang, L.X. Sun, T. Zhang // J. Therm. Anal. Cal. – 2004. – V. 76. – P. 335–342.

[62] Allan, J.R. Thermal analysis studies on pyridine carboxylic acid complexes of zinc(II). / J.R. Allan, W.C. Geddes, C.S. Hindle, A.E. Orr // Thermochim. Acta. – 1989. – V. 153. – P. 249–256.

[63] Juhasz, M. Study of the thermal stability properties of pyridoxine using thermogravimetric analysis. / M. Juhasz, Y. Kitahara, S. Takahashi, T. Fujii // Analytical Letters. – 2012. – V. 45. – P. 1519–1525.

[64] Alarcon, R.T. Thermoanalytical study of sweetener myo-inositol: α and β polymorphs. / R.T. Alarcon, C. Gaglieri, F.J. Caires, A.G. Magdalena, R.A. E. de Castro, G. Bannach // Food Chemistry. – 2017. – V. 237. – P. 1149–1154.

[65] Vora, A. Thermal stability of folic acid in the solid-state. / A. Vora, A. Riga,
D. Dollimore, K. Alexander // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. –
2004. – V. 75. – P. 709–717.

[66] Varushchenko, R.M. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane. / R.M. Varushchenko, A.I. Druzhinina, E.L. Sorkin // J. Chem. Thermodyn. – 1997. – V. 29. – I. 6. – P. 623–637.

[67] Малышев, В. М. Автоматический низкотемпературный калориметр / В.
М. Малышев, Г. А. Мильнер, Е. Л. Соркин, В. Ф. Шибакин // Приб. техн.
экспер. –1985. – № 6. – С. 195–197.

[68] Кирьянов, К. В. Использование калориметра В-08 для прецизионного измерения теплот сгорания / К.В. Кирьянов, В.И. Тельной // Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. – Горький: ГГУ, 1975. – Вып. 4. – С. 109–110.

[69] Скуратов, С.М. Термохимия. Часть 2. / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев // Москва: изд-во МГУ. – 1966. – С. 436 с.

[70] Лебедев, Ю.А. Термохимия парообразования органических веществ. /
Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошнеченко // Москва: Наука. – 1981. – С. 214 с.

[71] Washburh, E.W. Standard states for bomb calorimeter / E.W. Washburh // J.
Res. Natl. Bur. Standards. – 1933. – V. 10. I. 4. – P. 525–558.

[72] Sauerbrey, G.Z. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. / G.Z. Sauerbrey // Zeitschrift für Physik. – 1959. – V. 155. – I. 2. – P. 206–222.

[73] Santos, L.M.N.B.F. New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection. / L.M.N.B.F. Santos, L.M.S.S. Lima, C.F.R.A.C. Lima, F.D. Magalhaes, M.C. Torres, B. Schroder, M.A.V. Ribeiro da Silva // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2011. – V. 43. – I. 6. – P. 834–843.

[74] Paulechka, Y.U. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. / Y.U. Paulechka, D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Thermochim. Acta. – 2005. – V. 439. – P. 158–160.

[75] Zaitsau, D.H. Experimental vapor pressure of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. / D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Y.U. Paulechka, A. Tschersich, S.P. Verevkin, A. Heintz // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – P. 7303–7306.

[76] Rocha, M.A. High-accuracy vapor pressure data of the extended
[CnC1im][Ntf2] ionic liquid series: trend changes and structural shifts. / M.A.
Rocha, C.F. Lima, L.R. Gomes, B. Schröder, J.A. Coutinho, I.M. Marrucho, J.M.
Esperança, L.P. Rebelo, K. Shimizu, L. Canongia, L.M. Santos // J. Phys. Chem.
B. - 2011. -V. 115. - I. 37. - P. 10919–10926.

[77] Rocha, M.A.A. First volatility study of the 1-alkylpyridinium based ionic liquids by Knudsen effusion. / M.A. Rocha, L.M. Santos // Chem. Phys. Lett. – 2013. – V. 585. – P. 59–62.

[78] Rocha, M. A. A. Cation symmetry effect on the volatility of ionic liquids.
M.A.A. Rocha, J.O. Coutinho, L.M. Santos // J. Chem. Phys. B. – 2012. – V. 116.
– I. 35. – P. 10922–10927.

[79] Rocha, M. A.A. Volatility study of [C1C1im][NTf2] and [C2C3im][NTf2] ionic liquids. / M.A.A. Rocha, F.M.S. Ribeiro, B. Schroder, J.A. Coutinho, L.M. Santos // J. Chem. Thermodyn. – 2014. – V. 68. – P. 317–321.

[80] Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа: учеб. для вузов. / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева // Москва: Высш. шк. – 2002. – С. 494.

[81] Фиталов, С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. / С.К. Фиталов // Ленинград: Недра. – 1990. – С. 288.

[82] Белоусов, Р.И. Алгоритм расчета тензора и построения фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах / Р.И. Белоусов, С.К. Филатов // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – №3. – С. 377–382.

[83] Maple 2016.0. Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., Waterloo, Ontario, 2016.

[84] Якубов, Т.С. О теплоемкости твердых тел, проявляющих фрактальный характер. / Т.С. Якубов // Докл. Акад. наук СССР. –1990. – Т. 310. – № 1. С. 145–149.

[85] Изотов, А.Д. Фрактальная модель низко-температурной теплоемкости. / А.Д. Изотов, О.В. Шебершнева, К.С. Гавричев // Тр. Всеросс. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань. – 1996. – С. 200–202.

[86] Lazarev, V.B. Fractal model of heat capacity for substances with diamond-like structures. / V.B. Lazarev, A.D. Izotov, K.S. Gavrichev, O.V. Shebersheneva
// Thermochim. Acta. – 1995. – V. 269. – P. 109-1116.

[87] Тарасов, В.В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур. / В.В. Тарасов // Журн. физ. химии. – 1950. – Т. 24. – № 1. – С. 111–128.

[88] Тарасов, В.В. Теория теплоемкости цепочечно-слоистых структур. / В.В.
Тарасов, Г.А. Юницкий // Журн. физ. химии. – 1965. – Т. 39. – № 8. – С.
2077–2080.

[89] Колесов, В.П. Основы термохимии. / В.П. Колесов // Москва: Изд-во МГУ. –1966. – С. 205.

[90] Lebedev, B. V. Application of precise calorimetry in study of polymers and polymerization processes / B. V. Lebedev // Thermochim. Acta. – 1997. – V. 297.
– № 1–2. – P. 143–149.

[91] McCullough, J.P. Calorimetry of non-reacting systems / J.P. McCullough, D.W. Scott // Butterworth. London. – 1968.

[92] Лебедев, Б.В. Различие энтропии и энтальпии стеклообразного и кристаллического полипентенамера при 0 К / Б.В. Лебедев, И.Б Рабинович // ДАН СССР. – 1977. – Т. 237. – № 3. – С. 641–644.

[93] Olofsson, G. Experimental chemical thermodynamics. / G. Olofsson, S. Sunner, M. Mansson // Combustion calorimetry, Pergamon Press. – 1976. – V. 1.

[94] Wieser, M.E. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical report). / M.E. Wieser, N. Holden, T.B. Coplen, J.K. Böhlke, M. Berglund, W.A. Brand, P.D. Bièvre, M. Gröning, R. De Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Schoenberg, G. O'Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, X.K. Zhu // Pure Appl. Chem. – 2013. – V. 85. – P. 1047–1078.

[95] Cox, J.D. CODATA Key Values for Thermodynamics. / J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev – New York: Hemisphere Publishing Corp. – 1989.

[96] Cox, J.D. CODATA Key Values for Thermodynamics. / J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev – New York: Hemisphere Publishing Corp. –1984.

[97] Kaduk, J.A. Crystal structure of folic acid dihydrate, $C_{29}H_{29}N_2O_6(H_2O)_2$. / J.A. Kaduk, C.E. Crowder, K. Zhong, Crystal structure of folic acid dehydrate // Powder Diffr. – 2015. – V. 30. – I. 1. – P. 52–56.

[98] Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of vitamin B₂. / A.V. Knyazev,
I.A. Letyanina, A.S. Plesovskikh, N.N. Smirnova, S.S. Knyazeva //
Thermochimica Acta. - 2014. - V. 575. - P. 12- 16.

[99] Wieser, M.E. Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC technical report) /
M.E. Wieser // Pure Appl. Chem. – 2006. – V. 78. – I. 11. – P. 2051–2066.

[100] Knyazev, A.V. Crystal structure, spectroscopy and thermodynamic properties of M^IVWO₆(M^I – Li, Na). /A.V. Knyazev, M. Mączka, N.N. Smirnova, L. Macalik, N.Yu. Kuznetsova, I.A. Letyanina // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – P. 3003–3012.

[101] Knyazev A.V. Crystal structure and thermodynamic properties of potassium antimony tungsten oxide. / A.V. Knyazev, I.G. Tananaev, N.Yu. Kuznetsova, N.N. Smirnova, I.A. Letyanina, I.V. Ladenkov // Thermochimica Acta. – 2010. – V. 499. – P. 155–159.

[102] Debye, P. Zur Theorie der spezifischen Waerme. / P. Debye // Annalen der Physik. – 1912. – V. 39. P. 789–839.

[103] Knyazev, A.V. Thermodynamic properties and low-temperature X-ray diffraction of vitamin B₃. / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, A.S. Shipilova, A.N. Shushunov, E.V Gusarova, S.S. Knyazeva // Thermochimica Acta. – 2015. – V. 604. P. 115–121.

[104] Scott, D.W. Chemical thermodynamic properties and internal rotation of methylpyridines. II. 3-methylpyridine. / D.W. Scott, W.D. Good, G.B. Guthrie, S.S. Todd, I.A. Hossenlopp, A.G. Osborn, J.P. McCullough // J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67. P. 685–689.

[105] Steele, W.V. The thermodynamic properties of quinoline and isoquinoline. /
W.V. Steele, D.G. Archer, R.D. Chirico, W.B. Collier, I.A. Hossenlopp, A. Nguyen, N.K. Smith, B.E. Gammon // J. Chem. Thermodyn. – 1988. – V. 20. P. 1233–1264.

[106] Ryskalieva, A.K. Enthalpies of combustion of nicotinamide and its nitrate. /
A.K. Ryskalieva, R.S. Erkasov, G.V. Abramova, N.N. Nurakhmetov // Izv. Vyssh.
Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. – 1993. – V. 36. P. 112–114.

[107] Cox, M. Lehninger principles of biochemistry. / M. Cox, A.L. Lehninger,D.R. Nelson, New York: Worth Publishers. – 2000. – P. 1119.

[108] Knyazev, A.V. Crystal structure and thermal expansion of RbNaCaTh(Si $_8O_{20}$). / A.V. Knyazev, M.E. Komshina, A.V. Zhidkov, A.S.

Plesovskikh // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. V. 58. – P. 1172– 1176.

[109] Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of myo-inositol. / A.V. Knyazev,
V.N. Emel'yanenko, A.S. Shipilova, D.H. Zaitsau, M.I. Lelet, S.S. Knyazeva, E.V.
Gusarova, M.A. Varfolomeev // J. Chem. Thermodynamics. – 2018. V. 116. – P.
76–84.

[110] Boerio-Goates, J. Heat-capacity measurements and thermodynamic functions of crystalline α -D-glucose at temperatures from 10 K to 340 K. / J. Boerio-Goates // J. Chem. Thermodyn. – 1991. – V. 23. P. 403–409.

[111] Ponomarev, V.V. Heats of combustion of some amino-acids. / V.V.
Ponomarev, L.B. Migarskaya // Russ. J. Phys. Chem. – 1960. – V. 34. – P. 1182– 1183.

[112] Chickos, J.S. Enthalpies of sublimation of organic and organometallic compounds. / J.S. Chickos, W. E. Acree // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. – V. 31. – I. 2. – P. 537–698.

[113] Costa, F.S. Enthalpies of solvation of hydroxyl cyclohexane derivatives in different solvents. / F.S. Costa, M.E. Eus'ebio, J.S. Redinha, M.L.P. Leit~ao // J. Chem. Thermodyn. – 1999. – V. 31. – P. 895–903.

[114] Barone, G. Enthalpies and entropies of sublimation, vaporization and fusion of nine polyhydric alcohols. / G. Barone, G. DellaGatta, D. Ferro, V. Piacente // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1990. – V. 86. – P. 75–79.

[115] Wit, H. G. M. Vapor pressures and lattice energies of oxalic acid, mesotartaric acid, phloroglucinol, myoinositol, and their hydrates. / H.G.M. de Wit, J.A. Bouwstra, J.G. Blok, C.G. de Kruif // J. Chem. Phys. – 1983. – V. 78. – I. 3. – P. 1470–1475.

[116] Chen, X. Vapor pressure characterization of several phenolics and polyhydric compounds by knudsen effusion method. / X. Chen, V. Oja, W.G. Chan, M.R. Hajaligol // J. Chem. Eng. Data. -2006. - V. 51. - I. 2. - P. 386-391.
[117] Knyazev, A.V. Thermodynamic properties of vitamin B₉. / A.V. Knyazev,
V.N. Emel'yanenko, A.S. Shipilova, M.I. Lelet, E.V. Gusarova, S.S. Knyazeva,
S.P. Verevkin // J. Chem. Thermodynamics. – 2016. – V. 100. – P. 185–190.

[118] Zaitsau, D.H. Thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids containing pf6 anions. / D.H. Zaitsau, A. Yermalayeu, V.N. Emel'yanenko, S. Butler, T.J.S. Schubert, S.P. Verevkin // J. Phys. Chem. B. – 2016. – V. 120. – I. 32. – P. 7949–7957.

[119] Knyazev, A.V. Low-temperature heat capacity and thermodynamic functions of vitamin B_{12} . / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, A.S. Plesovskikh, A.N. Shushunov, S.S. Knyazeva // Thermochimica Acta. – 2014. – V. 582. – P. 35–39.

[120] Knyazev, A.V. Combustion calorimetry and thermodynamic functions of cyanocobalamin. / A.V. Knyazev, N.N. Smirnova, A.S. Shipilova, V.N. Larina, A.N. Shushunov, S.S. Knyazeva // Global Journal of Researches in Engineering: C Chemical Engineering. -2016. -V. 16. -I. 1. -P. 29–31.

[121] Шарпатая, Г.А. Фазовые переходы дифосфата кобальта. / Г.А.
Шарпатая, К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов, З.П. Озерова, И.Д. Соколова, А.Д.
Федосеев, А.В. Филатов // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т. 39. – № 3. – С. 398–406.

[122] Филинов, Ф.М. Изучение растворимости пирофосфата кобальта в воде, соляной, серной кислотах и растворах пирофосфата натрия. / Ф.М. Филинов, В.Ф. Буданова // Журнал неорганической химии. – 1956. – Т. 1. – В. 8. – С. 347–365.

ПРИЛОЖЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ИЗУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Т, К	C_p^o	Т, К	C_p^o	Т, К	C_p^{o}
Cept	ия 1	50.55	79.52	119.63	194.3
6.75	2.55	52.99	83.98	122.64	198.5
7.32	2.83	55.45	88.71	125.66	202.7
8.41	3.45	57.93	93.42	128.69	207.3
8.94	4.08	60.48	98.18	131.70	211.6
9.34	4.48	62.91	102.6	134.72	215.9
9.68	4.81	65.40	106.9	137.75	220.3
10.15	5.25	67.89	110.9	140.77	224.6
10.36	5.42	70.37	115.1	143.80	229.0
10.98	6.23	72.85	119.2	146.83	233.0
11.56	7.05	75.32	123.3	149.86	237.2
11.98	7.68	77.79	128.2	152.90	241.7
13.16	9.25	80.34	132.4	155.94	246.0
15.03	12.22	82.75	137.1	158.98	250.1
16.92	15.24	85.22	141.4	162.02	254.2
18.77	18.25	88.86	147.9	165.06	258.6
20.65	21.38	Cepi	ия 2	168.10	263.0
22.79	25.35	83.48	138.3	171.14	267.3
24.95	29.29	86.72	144.2	174.19	271.6
27.13	33.81	89.48	148.9	177.26	276.0
29.37	38.36	92.71	153.8	180.30	279.9
31.61	42.49	95.70	158.4	183.34	283.9
33.91	47.31	98.70	162.9	186.38	288.1
36.25	51.78	101.67	167.8	189.42	291.9
38.52	56.45	104.65	172.4	192.46	296.2
40.96	60.98	107.64	177.1	195.50	300.5
43.38	65.91	110.63	181.6	198.54	305.0
45.72	70.28	113.62	185.8	201.58	308.7
48.12	74.84	116.63	190.1	204.61	313.0

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж·K⁻¹·моль⁻¹) кристаллического рибофлавина; M = 376.3682 г·моль⁻¹

Т, К	C_p^{o}	Т, К	C_p^o	Т, К	C_p^o
207.64	317.5	247.25	371.5	286.78	425.5
210.68	321.4	250.29	375.6	289.80	429.8
213.72	325.8	253.34	379.8	292.82	434.0
216.77	330.0	256.38	383.9	295.84	438.2
219.81	334.0	259.42	388.4	298.86	442.2
222.86	338.3	262.46	392.5	302.37	447.3
225.93	342.3	265.50	396.6	306.36	453.1
228.98	346.6	268.54	400.6	310.36	459.1
232.02	350.4	271.58	404.8	314.34	464.5
235.06	355.0	274.65	409.2	318.32	470.0
238.11	359.4	277.69	413.5	322.29	474.7
241.15	363.5	280.72	417.4		
244.20	367.7	283.75	421.5		

Таблица 1 – продолжение

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹)
кристаллической никотиновой кислоты; $M = 123.1094$ г·моль ⁻¹

Т, К	C_p^{o}	<i>Т</i> , К	C_p^o	<i>Т</i> , К	C_p^{o}
Cep	оия 1	10.17	1.542	24.74	12.09
5.30	0.2521	10.50	1.674	26.14	13.40
5.53	0.2833	10.82	1.860	27.57	14.79
5.71	0.3119	11.15	2.012	29.02	16.15
5.90	0.3323	11.48	2.150	30.49	17.60
6.07	0.3625	11.83	2.356	31.97	18.99
6.23	0.3927	12.19	2.553	33.48	20.37
6.39	0.3921	12.55	2.742	34.99	21.77
6.55	0.4232	12.92	2.969	36.53	23.11
6.70	0.4579	13.29	3.190	38.07	24.44
6.86	0.5025	13.67	3.425	39.63	25.75
7.03	0.5557	14.06	3.628	41.20	27.05
7.19	0.5983	14.45	3.870	42.78	28.38
7.36	0.6211	14.84	4.121	44.36	29.60
7.52	0.6706	15.23	4.365	45.95	30.92
7.69	0.6993	15.63	4.629	47.56	32.14
7.84	0.7188	16.04	4.894	49.17	33.43
8.00	0.8151	16.44	5.190	50.79	34.59
8.17	0.8389	16.85	5.494	52.41	35.80
8.34	0.8744	17.27	5.794	54.04	36.96
8.51	0.9394	17.67	6.094	55.68	38.11
8.68	1.001	18.09	6.421	57.33	39.19
8.86	1.063	18.52	6.770	58.97	40.29
9.03	1.093	18.95	7.125	60.63	41.38
9.21	1.135	19.38	7.466	62.28	42.42
9.38	1.246	19.82	7.809	63.94	43.46
9.56	1.315	20.68	8.601	65.61	44.41
9.73	1.428	22.00	9.701	67.28	45.36
9.92	1.479	23.36	10.88	68.95	46.38

Таблица 2 – продолжение

Т, К	C_p^o	<i>Т</i> , К	C_p^o	<i>Т</i> , К	C_p^{o}
70.62	47.37	130.10	73.62	205.28	104.1
72.71	48.52	132.68	74.70	207.88	105.2
75.22	49.80	135.26	75.71	210.48	106.4
77.73	51.14	137.83	76.72	213.09	107.6
80.25	52.35	140.41	77.70	215.69	109.0
82.78	53.53	142.99	78.80	218.30	110.0
85.31	54.74	145.58	79.79	220.91	111.3
87.85	55.91	148.16	80.74	223.52	112.6
90.39	57.08	150.75	81.72	226.13	113.8
Серг	ия 2	153.33	82.67	228.74	115.2
80.98	52.79	155.92	83.70	231.36	116.7
84.21	54.31	158.51	84.71	233.98	117.7
86.73	55.50	161.10	85.73	236.59	119.1
89.25	56.68	163.71	86.79	239.21	120.4
91.78	57.81	166.31	87.79	241.83	121.8
94.31	59.00	168.90	88.81	244.45	123.1
96.84	60.11	171.49	89.87	247.11	124.5
99.38	61.16	174.09	90.88	249.74	125.8
101.92	62.18	176.68	91.97	252.36	127.1
104.47	63.23	179.28	92.85	254.98	128.5
107.02	64.34	181.87	93.96	257.61	129.8
109.57	65.35	184.47	95.03	260.24	131.1
112.12	66.36	187.07	96.11	262.86	132.5
114.68	67.47	189.66	97.14	265.49	134.0
117.24	68.52	192.26	98.33	268.12	135.3
119.81	69.55	194.86	99.43	270.75	136.7
122.39	70.55	197.45	100.6	273.38	138.2
124.96	71.54	200.05	101.7	276.01	139.3
127.53	72.56	202.65	102.8	278.63	140.8

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж К 1 моль	⁻¹)
кристаллического мио-инозитола; $M = 180.156 \text{ г}\cdot \text{моль}^{-1}$	

<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$
Сер	ия 1	14.08	3.897	28.59	14.60
8.37	0.774	14.35	4.078	30.38	16.06
8.40	0.780	14.63	4.226	31.42	16.86
8.51	0.803	14.91	4.431	32.38	17.74
8.64	0.841	15.19	4.618	33.35	18.40
8.77	0.885	15.47	4.810	34.31	19.30
8.91	0.930	15.75	4.990	35.28	20.02
9.05	0.977	16.04	5.208	36.25	20.70
9.20	1.034	16.32	5.400	37.23	21.47
9.34	1.096	16.61	5.588	38.21	22.22
9.50	1.162	16.90	5.795	39.19	22.99
9.65	1.224	17.20	5.990	40.18	23.66
9.81	1.296	17.49	6.202	41.16	24.37
9.98	1.381	17.78	6.394	42.15	25.13
10.17	1.467	18.08	6.622	43.15	25.81
10.39	1.577	18.37	6.852	44.14	26.63
10.59	1.677	18.67	7.060	45.14	27.34
10.81	1.817	18.97	7.278	46.17	28.07
11.05	1.945	19.27	7.496	47.17	28.86
11.28	2.084	19.57	7.721	48.17	29.58
11.52	2.218	19.87	7.949	49.18	30.39
11.76	2.363	20.46	8.428	50.18	31.12
12.00	2.535	21.33	9.104	51.20	31.92
12.25	2.700	22.21	9.711	53.79	33.97
12.50	2.861	23.10	10.41	54.97	34.90
12.75	3.034	24.00	11.09	55.99	35.65
13.01	3.189	24.90	11.77	57.01	36.49
13.27	3.362	25.81	12.44	58.03	37.34
13.53	3.524	26.73	13.12	59.05	38.14
13.81	3.727	27.66	13.84	60.07	38.87

Таблица 3 – продолжение

<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$	<i>Т</i> , К	$C_{ m p}^{ m o}$
61.10	39.73	110.53	80.42	208.19	155.1
62.12	40.52	113.53	82.88	212.26	158.0
63.15	41.35	116.54	85.33	216.41	161.2
64.17	42.18	119.54	87.73	220.48	164.0
65.20	43.06	122.54	90.16	224.57	167.1
66.23	43.91	125.55	92.54	228.65	170.1
67.26	44.68	128.56	94.96	232.72	173.2
68.29	45.54	131.58	97.38	236.81	176.2
69.32	46.48	134.60	99.81	240.91	179.3
70.38	47.25	137.62	102.1	245.00	182.3
71.85	48.53	140.65	104.5	249.09	185.2
73.87	50.14	143.68	106.9	253.18	188.2
75.89	51.78	146.71	109.2	257.27	191.3
77.91	53.41	149.74	111.6	261.36	194.4
78.79	54.18	152.78	113.9	265.46	197.6
79.80	55.07	155.81	116.2	269.55	200.6
80.92	56.01	158.85	118.6	273.64	203.7
Cep	ия 2	161.89	120.9	277.73	206.6
79.15	54.64	164.97	123.2	281.90	210.0
81.14	56.14	168.01	125.5	285.98	212.8
83.15	57.79	171.06	127.7	290.07	215.9
85.15	59.59	174.10	130.0	294.15	219.0
87.15	61.09	177.15	132.3	298.22	222.0
89.15	62.93	180.20	134.4	303.01	226.0
91.14	64.62	183.25	136.7	308.39	230.0
93.14	66.21	186.30	138.9	313.76	234.0
95.13	67.80	189.35	141.2	319.12	237.9
97.12	69.47	192.40	143.5	324.46	241.9
99.11	71.03	195.46	145.6	329.77	246.0
101.58	73.24	198.52	147.8	335.05	250.1
104.56	75.65	201.57	150.1	340.30	253.9
107.54	78.02	204.63	152.3		

<i>Т</i> , К	C_p^o	Т, К	C_p^o	<i>Т</i> , К	C_p^o
6.19	0.593	12.94	8.333	32.99	62.72
6.38	0.655	13.34	8.928	34.13	66.37
6.61	0.721	13.74	9.587	35.27	70.06
6.75	0.802	14.14	10.14	36.42	73.12
6.92	0.887	14.55	10.74	37.58	77.03
7.08	0.945	14.95	11.46	38.73	80.18
7.25	1.040	15.36	12.20	39.90	83.86
7.41	1.130	15.77	12.88	41.07	87.28
7.57	1.252	16.17	13.80	42.25	90.77
7.74	1.385	16.58	14.68	43.42	94.06
7.91	1.525	16.99	15.55	44.60	97.24
8.09	1.638	17.41	16.41	45.79	100.6
8.26	1.768	17.82	17.50	46.98	104.2
8.44	1.945	18.23	18.49	48.17	107.5
8.62	2.088	18.65	19.48	49.36	110.7
8.81	2.306	19.07	20.54	50.59	113.9
8.99	2.516	19.48	21.69	51.85	117.3
9.18	2.748	19.90	23.01	53.22	120.9
9.37	2.964	20.65	24.46	54.67	124.8
9.57	3.161	21.68	27.43	55.88	127.9
9.76	3.423	22.72	30.51	57.09	131.0
9.96	3.738	23.77	33.53	58.30	134.2
10.25	4.166	24.84	36.78	59.51	137.3
10.62	4.708	25.91	40.14	60.73	140.4
10.99	5.254	26.99	43.46	61.94	143.5
11.38	5.862	28.09	47.02	63.16	146.9
11.76	6.483	29.19	50.59	64.38	150.7
12.15	7.179	30.31	54.03	65.60	153.5
12.54	7.815	31.67	58.43	66.82	156.6

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж·K⁻¹·моль⁻¹) кристаллического дигидрата фолиевой кислоты; M = 477.43 г·моль⁻¹

Таблица 4 – продолжение

Т, К	C_p^o	<i>Т</i> , К	C_p^o	<i>Т</i> , К	C_p^o
68.05	160.1	130.53	281.3	215.66	431.6
69.27	162.8	133.57	286.9	219.74	437.6
70.50	165.1	136.60	292.2	223.82	445.1
71.99	169.2	139.64	297.9	227.89	452.3
74.00	173.6	142.68	303.3	231.96	459.5
76.06	178.7	145.73	308.5	236.04	466.9
78.43	183.0	148.77	314.4	240.12	474.5
80.89	187.7	151.82	319.5	244.20	481.2
82.90	192.1	154.87	325.0	248.27	487.4
84.91	195.6	157.92	330.4	252.34	495.1
86.92	199.0	160.98	335.8	256.41	502.6
88.92	202.8	164.06	341.4	260.47	509.7
90.93	206.4	167.12	346.3	264.53	516.2
92.93	210.3	170.18	351.6	268.59	523.3
94.93	214.0	173.24	357.2	272.64	530.3
96.93	217.8	176.30	362.7	276.68	537.3
98.92	222.6	179.37	368.2	280.75	545.1
100.92	227.0	182.43	373.5	284.78	550.6
103.40	232.2	185.50	378.4	288.79	558.6
106.39	237.8	188.56	383.4	292.80	565.2
109.39	242.7	191.63	389.3	296.80	571.5
112.40	248.4	194.69	394.9	300.78	578.9
115.42	253.8	197.76	400.1	306.79	590.0
118.43	259.3	200.82	404.6	312.24	599.4
121.45	264.5	203.89	410.4	320.03	612.7
124.48	269.8	207.45	417.0	326.53	625.5
127.50	275.4	211.53	423.5	332.98	637.3

140/	ınyı
Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж · К-1 · моль	, ⁻¹)
кристаллического левокарнитина; $M = 161.1906 \text{ г}\cdot \text{моль}^{-1}$	

	2 0		C ⁰		<u> </u>
Т, К	$C_{\rm p}^{\circ}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\circ}$	Т, К	$C_{\rm p}^{\circ}$
Cep	ия 1	19.10	12.27	81.77	77.54
6.08	0.530	20.43	13.99	84.24	79.31
6.27	0.571	22.35	16.18	86.69	81.13
6.41	0.622	24.86	19.02	Сери	ия 2
6.56	0.669	27.27	21.98	84.82	79.43
6.69	0.727	29.70	24.73	88.65	82.96
6.83	0.774	32.15	27.39	92.22	85.77
6.95	0.787	34.61	30.12	95.79	88.51
7.08	0.832	37.06	32.92	99.36	91.34
7.19	0.851	39.52	35.77	102.92	94.28
7.48	0.985	41.98	38.60	106.48	96.97
7.82	1.107	44.45	41.30	110.02	99.66
8.18	1.278	46.92	43.90	113.57	102.4
8.52	1.441	49.40	46.70	117.10	105.0
8.75	1.530	51.56	49.36	120.63	107.7
9.06	1.689	53.43	51.37	124.16	110.4
9.34	1.836	55.31	53.34	127.68	113.0
9.62	2.018	57.23	55.32	131.19	115.4
9.93	2.207	59.08	57.13	134.70	117.9
10.24	2.402	60.96	58.68	138.20	120.5
10.56	2.616	62.84	60.64	141.66	122.9
10.88	2.869	64.71	62.32	145.14	125.4
11.21	3.127	66.57	64.28	148.61	127.8
11.62	3.417	68.43	65.98	152.07	130.3
11.90	3.675	70.29	67.73	155.53	132.7
12.69	4.369	72.16	69.20	158.97	135.0
13.96	5.657	74.04	70.90	162.41	137.4
15.22	7.205	75.90	72.29	165.85	139.7
16.50	8.836	77.76	74.17	169.27	142.1
17.79	10.57	79.61	75.69	172.68	144.4

Т, К	C_p^{o}	<i>Т</i> , К	C_p^o	Т, К	C_p^{o}
176.08	146.7	242.32	186.7	306.14	230.3
179.48	149.0	245.56	188.8	309.33	232.6
182.87	151.1	248.62	190.6	312.50	234.8
186.24	153.1	251.85	192.6	315.65	237.1
189.61	154.7	255.07	194.8	318.79	239.5
192.97	156.2	257.50	196.2	321.91	241.3
196.22	157.8	260.89	199.2	325.01	243.5
199.57	159.7	264.26	200.6	328.09	245.8
202.89	161.9	267.64	203.5	331.16	248.1
206.21	163.8	271.00	205.7	334.21	250.7
209.52	165.7	274.35	208.2	337.21	251.9
212.83	167.6	277.70	210.3	340.22	254.1
216.13	169.6	281.03	212.6	343.21	256.3
219.43	171.7	284.35	214.7	346.17	258.6
222.71	173.9	287.63	217.8	Серия 3	
225.97	176.0	290.92	219.8	203.31	162.1
229.25	178.3	294.21	221.0	206.83	163.9
232.54	180.4	297.46	224.2	210.24	166.4
235.81	182.5	300.21	225.9	213.66	168.2
239.07	184.6	302.94	227.7		

Таблица 5 – продолжение

<i>Т</i> , К	C_p^o	<i>Т</i> , К	C_p^o	<i>Т</i> , К	C_p^o
Серия 1		9.84	15.64	34.87	183.4
6.01	5.261	10.04	16.34	37.22	201.2
6.12	5.474	10.42	17.75	39.58	219.0
6.27	5.776	11.04	20.67	41.96	237.3
6.41	6.065	11.60	23.28	44.36	255.0
6.56	6.357	12.21	26.23	46.78	272.2
6.71	6.600	12.83	29.45	49.21	289.0
6.86	6.986	13.46	32.91	51.65	306.6
7.01	7.334	14.11	36.48	54.11	323.6
7.17	7.673	14.75	40.46	56.59	340.4
7.34	7.946	15.40	44.40	59.07	357.9
7.50	8.273	16.07	48.53	61.56	374.8
7.67	8.817	16.74	52.68	64.06	392.4
7.84	9.207	17.42	56.79	66.57	410.3
8.01	9.777	18.11	61.22	69.08	427.9
8.18	10.20	18.81	65.76	71.59	445.2
8.36	10.82	19.51	70.36	74.09	461.6
8.53	11.16	20.22	75.13	76.59	477.8
8.72	11.67	21.61	84.87	79.11	493.2
8.90	12.26	23.71	99.82	81.63	508.5
9.08	12.91	25.87	115.3	84.15	523.6
9.27	13.39	28.07	131.9	86.69	540.3
9.46	14.20	30.31	149.1	89.22	556.2
9.65	14.67	32.58	166.2	91.77	571.8

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж·K⁻¹·моль⁻¹) кристаллического цианокобаламина; M = 1355.3652 г·моль⁻¹

Таблица 6 – продолжение

Т, К	C_p^{o}	Т, К	C_p^o	Т, К	C_p^o
94.32	587.6	162.45	973.1	245.57	1426
Cept	Серия 2		987.4	251.04	1452
83.89	523.7	167.61	1002	254.03	1471
86.93	543.6	170.19	1016	256.65	1486
89.46	559.5	172.77	1030	259.28	1502
91.98	574.9	175.35	1045	261.90	1515
94.52	590.4	177.94	1060	264.53	1530
97.06	605.8	180.52	1073	267.16	1544
99.60	621.4	183.11	1086	269.79	1558
102.14	636.1	185.70	1101	272.42	1574
104.69	651.0	188.28	1116	275.05	1588
107.98	665.9	190.88	1131	277.69	1603
111.06	683.4	193.47	1144	280.32	1618
113.61	697.9	196.06	1158	282.95	1631
116.17	711.7	198.65	1172	285.58	1647
118.73	727.9	201.23	1187	288.21	1662
121.29	740.9	203.82	1202	290.84	1678
123.85	754.6	206.42	1215	293.50	1694
126.41	769.1	209.02	1229	296.13	1708
128.98	784.4	211.61	1243	298.76	1724
131.54	798.6	214.21	1258	302.41	1742
134.11	813.2	216.81	1270	307.02	1765
136.68	827.7	219.41	1286	311.62	1800
139.25	841.3	222.02	1301	316.21	1832
141.82	855.9	224.62	1314	320.80	1860
144.40	871.3	227.23	1329	325.40	1884
146.97	885.9	229.84	1352	330.01	1907
149.56	900.5	232.49	1359	334.61	1931
152.14	914.8	235.11	1371	339.22	1957
154.71	929.2	237.72	1386	343.83	1984
157.29	944.7	240.34	1400		
159.87	958.9	242.95	1412		