

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**КЛАЧКО ОЛЕНА РОСТИСЛАВІВНА**

УДК 544:544.33:547.827(043.5)

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕСТЕРІВ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-4-  
АРИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПРИМІДИН-5-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇХ  
РОЗЧИНІВ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ.**

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ / О.Р. Клачко /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Сергєєв Валентин Вікторович, д.х.н., професор.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Львів – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Клачко Олена Ростиславівна. Термодинамічні властивості естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти та їх розчинів в органічних розчинниках. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 - Хімія. – Національний університет «Львівська Політехніка». Львів, 2021.

В даному дисертаційному дослідженні вирішено важливе науково-практичне завдання для галузі знань 10 Природничі науки – визначено термодинамічні властивості семи естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти та їх розчинів в органічних розчинниках.

Похідні тетрагідропіримідинового ряду на сьогоднішній день мають широке застосування у фармацевтичній промисловості, що пов'язано з широким спектром їхніх властивостей. Однак, попри всю важливість даного класу сполук, їх термодинамічні властивості вивчені недостатньо. У літературі відсутні ентальпійні характеристики, які б забезпечили існуючі схеми розрахунку ентальпій утворення, випаровування, сублімації та розчинення. Саме тому необхідність вивчення термодинамічних параметрів похідних дигідропіримідинів є важливим завданням термодинаміки. Актуальність проведених досліджень обумовлюється як з теоретичної точки зору – поясненням особливостей та специфіки структурної будови, природи міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних зв'язків, так і з практичної – розробкою нових методик, які б спрощували та удосконалювали процеси одержання та очистки тетрагідропіримідинів, цілеспрямований синтез із наперед заданими характеристиками.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У результаті виконаних експериментальних досліджень:

– для семи представників класу естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти вперше експериментально одержані наступні термодинамічні параметри: ентальпії згорання, ентальпії утворення в

конденсованому стані, ентальпії випаровування та сублімації, ентальпії розчинення, температурні залежності розчинності;

– проаналізовано вплив властивостей досліджених сполук на термодинамічні параметри їх розчинів в органічних розчинниках;

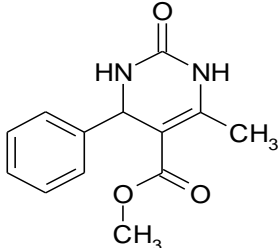
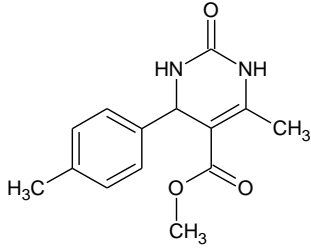
– проаналізовано можливість використання адитивних схем для розрахунку ентальпії утворення даного класу сполук.

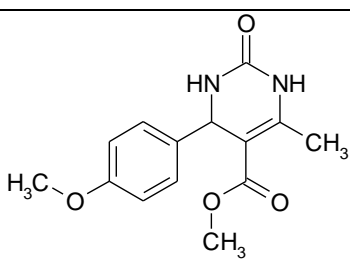
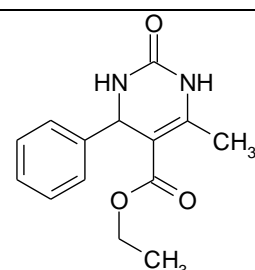
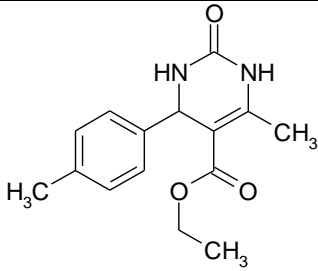
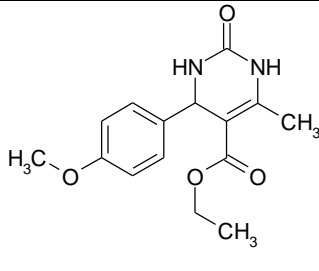
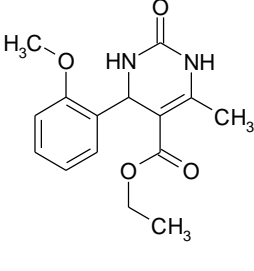
### Практичне значення одержаних результатів.

Одержані значення термодинамічних величин дають можливість оптимізувати процеси одержання дослідженого ряду сполук (стандартна ентальпія утворення та згорання, ентальпія випаровування), а також для процесів їх розділення та очистки (розчинність в органічних розчинниках).

Підтвердження індивідуальності досліджуваних сполук проводили за результатами ЯМР-спектроскопії. Чистоту речовин, яка становить не менше 99,9%, перевіряли за допомогою рідинної хроматографії високого тиску на приладі Agilent 1100 HPLC.

Таблиця 1

Речовина	$M$ , г/моль	$T_{fus}$ , К	Речовина	$M$ , г/моль	$T_{fus}$ , К
Метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (I)			Метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (II)		
					
$C_{13}H_{14}O_3N_2$	246,26	$487,7 \pm 1,0$	$C_{14}H_{16}O_3N_2$	260,29	$487,1 \pm 1,2$

Метил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (III)			Етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (IV)		
					
$C_{14}H_{16}O_4N_2$	276,29	473,5±1,1	$C_{14}H_{16}O_3N_2$	260,29	480,6±1,1
Етил 6-метил-4-(4-метилфеніл)- 2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (V)			Етил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (VI)		
					
$C_{15}H_{18}O_3N_2$	274,32	494,4±1,0	$C_{15}H_{18}O_4N_2$	290,32	481,3±1,1
Етил 4-(2-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат (VII)					
					
$C_{15}H_{18}O_4N_2$		290,32		534,4±1,8	

За допомогою методу бомбової калориметрії були визначені ентальпії згорання ( $\Delta_c H^\circ_{298,15}$ ) та ентальпії утворення в твердій та газовій фазах ( $\Delta_f H^\circ_{298,15}(s)$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298,15}(g)$ ). Величини ентальпій плавлення ( $\Delta_{fus} H^\circ_{298,15}$ ), випаровування ( $\Delta_{vap} H^\circ_{298,15}$ ) та сублімації ( $\Delta_{sub} H^\circ_{298,15}$ ) були встановлені методом диференційнотермічного (термогравіметричного) аналізу. Ентальпійні

характеристики розчинення ( $\Delta_{sol}H^{\circ}_{298,15}$ ) та змішування ( $\Delta_{mix}H^{\circ}_{298,15}$ ) розраховували за даними залежностей розчинності досліджуваних речовин від температури.

Знайдені ентальпійні величини, визначені за даними експериментальних досліджень наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Ентальпійні характеристики досліджуваного ряду сполук

Речовина	$\Delta_c H^{\circ}_{298,15}$	$\Delta_f H^{\circ}_{298,15}(c)$	$\Delta_f H^{\circ}_{298,15}(g)$	$\Delta_{fus} H^{\circ}_{298,15}$	$\Delta_{vap} H^{\circ}_{298,15}$	$\Delta_{sub} H^{\circ}_{298,15}$
	кДж/моль					
I	6562,1±6,3	554,4±6,3	412,7±7,7	27,2±2,2	120,4±1,6	143,1±3,1
II	7214,1±3,8	581,8±3,8	425,9±5,8	30,1±1,6	131,3±2,3	157,3±3,1
III	7082,0±3,7	713,8±3,7	554,0±5,4	29,0±0,7	137,0±1,8	160,8±2,7
IV	7199,2±4,9	596,6±6,3	446,7±7,6	31,5±1,9	123,1±1,8	151,2±2,9
V	7843,6±3,4	631,6±3,4	455,9±8,2	34,9±1,7	145,5±4,6	177,1±5,4
VI	7713,8±5,1	761,4±5,1	576,1±7,1	35,5±1,1	155,2±2,9	187,0±3,4
VII	7702,6±4,6	772,6±4,6	551,9±6,3	43,1±1,7	181,6±2,1	222,9±3,0

Ентальпії утворення в газовій фазі розраховували з використанням ентальпій сублимації за температури 298,15 К. Для порівняння величин їх перераховували на 298,15 К за допомогою двох різних розрахункових методів, а саме: методом запропонованим Чікосом та Агрі (метод 1) та методом розробленим на кафедрі фізичної, аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» (метод 2) (табл.3).

Таблиця 3

Ентальпії фазових переходів (кДж/моль) перерахованих до 298,15 К

Речовина	Метод	Метод ДТА		
		$\Delta_{fus} H_{298,15}$	$\Delta_{vap} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$
I	1	22,6±3,0	116,8±2,0	140,3±3,1
	2	27,7±2,2	120,4±1,6	143,1±3,1
II	1	27,0±2,6	127,6±2,7	154,5±3,1
	2	30,1±1,6	131,3±2,3	157,3±3,1

III	1	25,7±1,6	133,2±2,2	158,9±2,9
	2	29,0±0,65	137,0±1,8	160,8±2,7
IV	1	28,9±2,8	119,7±2,2	148,5±3,0
	2	31,5±1,9	123,1±1,8	151,2±2,9
V	1	32,6±2,6	141,7±4,9	174,3±5,2
	2	34,9±1,7	145,5±4,6	177,1±5,4
VII	1	33,7±2,1	151,3±3,3	183,6±3,5
	2	35,5±1,1	155,2±2,9	187,0±3,4
VII	1	43,8±2,7	176,5±2,5	218,6±3,1
	2	43,1±1,7	181,6±2,1	222,9±3,0

Експериментальне визначення ентальпійних характеристик є складним, довготривалим та вартісним процесом. Тому, на практиці часто використовують теоретичні методи розрахунку даних величин. Ми проаналізували можливість застосування методу адитивно-групових внесків, запропонованого Бенсоном. За цим методом розраховують ентальпії утворення в газі, оскільки в цьому стані найменш виражені міжмолекулярні взаємодії.

У таблиці 4 наведені значення ентальпій утворення в газі, розраховані теоретичним методом та визначені експериментально.

Таблиця 4

Розраховані за адитивною схемою Бенсона та експериментально визначені ентальпії утворення тетрагідропіримідинів у газоподібному стані

Речовина	$-\Delta_f H^{\circ}_{exp}$ , кДж/моль	$-\Delta_f H^{\circ}_{calc}$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль
I	412,7±7,7	411,3	-1,4
II	425,9±5,8	444,3	18,4
III	554,0±5,4	569,4	15,4
IV	446,7±7,6	446,9	0,2
V	455,9±8,2	479,9	24,0

VI	$576,1 \pm 7,1$	605,0	28,9
VII	$551,9 \pm 6,3$	605,0	53,1

Розраховані та експериментально визначені величини ентальпій утворення в газі є подібні тільки для I та V речовин. У решти речовин спостерігається відхилення внаслідок присутності, як замісника, біля бензольного кільця метильної, або оксиметильної групи. Причому це відхилення є приблизно для речовин II, III, V, VI однаковим і становить  $21,7 \pm 4,8$  кДж/моль, що свідчить про наявність енергетичного напруження в молекулі внаслідок введення замісника в бензольне кільце.

Для VII речовини відхилення значно більше і складає 53,1 кДж/моль, що свідчить про наявність додаткових зв'язків всередині молекули. Аналіз будови цієї речовини показує, що можливе існування внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між атомом кисню приєднаного до бензольного кільця і атомом водню, приєднаного до атома азоту. Величина цього зв'язку за нашими розрахунками складає  $31,4 \pm 4,8$  кДж/моль.

Термодинамічні параметри розчинення ( $\Delta_{sol}H^{\circ}_{298,15}$ ,  $\Delta_{sol}S^{\circ}_{298,15}$ ) та змішування ( $\Delta_{mix}H^{\circ}_{298,15}$ ,  $\Delta_{mix}S^{\circ}_{298,15}$ ) розраховані за даними залежностей розчинності досліджуваних речовин від температури наведені в таблиці 5.

Таблиця 5

Термодинамічні характеристики розчинності досліджуваних тетрагідропіримідинів в органічних розчинниках при температурі 298,15 К.

Розчинник	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{mix}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$	$\Delta_{mix}S^{\circ}$
	кДж/моль		Дж/моль·К	
I тв.				
Ацетонітрил	$30,1 \pm 1,1$	$6,3 \pm 2,2$	$43,4 \pm 3,3$	$0,5 \pm 4,9$
Етилацетат	$24,05 \pm 0,5$	$0,7 \pm 2,0$	$27,0 \pm 1,7$	$-15,1 \pm 4,3$
Пропан-2-ол	$31,4 \pm 0,86$	$8,1 \pm 2,1$	$48,7 \pm 2,7$	$6,6 \pm 4,7$
Пропан-2-он	$25,40 \pm 0,32$	$-1,8 \pm 2,2$	$35,7 \pm 1,1$	$-14,1 \pm 2,7$
Бензен	$32,76 \pm 0,42$	$9,4 \pm 1,9$	$40,3 \pm 1,3$	$-2,6 \pm 2,5$

II тв.				
Ацетонітрил	30,2±0,52	-0,2±2,0	38,7±1,7	-17,0±2,8
Етилацетат	27,6±1,0	-2,8±2,1	36,0±3,3	-19,7±4,0
Пропан-2-ол	36,33±0,52	5,9±2,0	63,5±1,7	7,8±2,8
Пропан-2-он	22,60±0,45	-7,8±1,9	23,9±1,2	-31,8±2,5
III тв.				
Ацетонітрил	32,24±0,78	3,3±1,0	53,0±2,5	-2,3±2,9
Етилацетат	23,07±0,87	-5,8±1,1	24,9±2,7	-30,4±3,1
Пропан-2-ол	37,19±0,88	8,3±1,1	64,9±2,8	9,6±3,1
Пропан-2-он	24,14±0,45	-4,8±1,0	33,3±1,5	-22,0±2,1
Бензен	38,29±0,81	9,4±1,1	55,1±2,7	-0,2±3,1
IV тв.				
Ацетонітрил	37,68±0,24	5,5±2,0	62,97±0,7	2,5±2,9
Етилацетат	26,6±1,0	-5,6±2,2	33,7±3,3	-26,8±4,4
Пропан-2-ол	41,8±1,2	9,66±2,3	81,4±3,7	20,9±4,7
Пропан-2-он	27,6±1,7	-4,6±2,6	37,8±5,7	-22,7±6,4
V тв.				
Ацетонітрил	31,36±0,35	-3,54±1,74	42,40±0,83	20,05±2,18
Етилацетат	26,56±0,72	-8,34±1,85	31,9±2,2	-30,55±2,98
Пропан-2-ол	41,4±1,1	6,5±2,0	79,5±3,5	17,05±4,04
Пропан-2-он	24,92±0,3	-9,98±1,73	30,1±1,0	32,35±2,25
VI тв.				
Ацетонітрил	28,88±0,9	-3,0±2,9	39,24±2,8	-20,8±4,4
Етилацетат	24,15±0,59	-11,35±1,25	26,4±1,9	-32,96±2,48
Пропан-2-ол	44,29±0,47	8,79±1,20	89,2±1,1	29,84±1,93
Пропан-2-он	24,93±0,57	-10,57±1,24	33,2±1,9	-26,16±2,48
VII тв.				
Ацетонітрил	38,8±1,2	-4,3±2,1	45,7±3,7	-22,35±4,51
Етилацетат	24,83±0,37	-18,27±1,74	7,0±1,2	-61,05±2,85



Для всіх речовин спостерігається краща розчинність у кисневмісних розчинниках, особливо в тих, що містять карбонільну групу. Це можна пояснити тим, що речовини, які ми розчиняли, також містять карбонільну групу. В цьому ж ряду кисневмісних розчинників розчинність зростає з ростом дипольного моменту розчинника. Тобто, ми можемо стверджувати, що розчинність досліджених речовин зростає з ростом дипольного моменту кисневмісного розчинника.

Найгіршу розчинність має VII речовина, в якій є метоксильний замісник в *орто*-положенні, що суттєво впливає на всі її властивості. Як підтвердження цього припущення є те, що в цієї речовини є найбільше значення температури плавлення серед досліджених сполук.

Найменші (і майже у всіх випадках від'ємні) значення ентальпій змішування спостерігаються при утворенні розчинів з пропаном та етилацетатом, що свідчить про утворення більш міцних зв'язків в розчині порівняно з індивідуальними речовинами. Це на нашу думку може бути пояснене присутністю карбонільної групи в цих розчинниках і в досліджених речовинах.

Для решти розчинників, що не містять карбонільної групи, ентальпія змішування зростає в ряду:

Ацетонітрил – пропанол – бензен

В цьому ж ряду зменшується дипольний момент розчинників і їх діелектрична провідність, тобто ми можемо стверджувати, що для неподібних за структурою молекул на досліджені речовини розчинників ентальпії змішування зростає зі зменшенням їх полярності, а отже зв'язки, що утворюються в розчині між різнорідними молекулами, стають більш енергетично слабкими.

**Ключові слова:** термодинаміка, термохімія, ентальпія, ентропія, утворення, згорання, плавлення, випаровування, сублімація, розчинення, змішування, естери 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти.

## ABSTRACT

***Klachko O. R. Thermodynamic properties of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid esters and their solutions in organic solvents. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.***

Dissertation for the Doctor of Philosophy (PhD) degree on specialty 102 – Chemistry. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

An important scientific and practical problem for the field of knowledge 10 Natural sciences was solved in this dissertation research, namely the thermodynamic properties of seven esters of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid and their solutions in organic solvents were determined.

Derivatives of the tetrahydropyrimidine series are widely used in the pharmaceutical industry, due to the wide range of their properties. However, despite the importance of this class of compounds, their thermodynamic properties is insufficiently studied. There are no enthalpy characteristics in the literature that would provide the existing schemes for calculating the enthalpies of formation, evaporation, sublimation and dissolution. That is why the study of the thermodynamic parameters of dihydropyrimidine derivatives is an important task of thermodynamics. The relevance of the research is determined both from a theoretical point of view - an explanation of the features and specifics of the structural structure, nature of intermolecular and intramolecular bonds, and from a practical point of view - the development of new techniques that would simplify and improve the synthesis and purification of tetrahydropyrimidines characteristics.

**Scientific novelty of the obtained results.** The results of experimental studies are:

– for the first time the following thermodynamic parameters: enthalpy of combustion, enthalpy of formation in the condensed state, enthalpy of evaporation sublimation, enthalpy of dissolution, temperature dependences of solubility were experimentally obtained for seven representatives of the class of esters of 6 methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid;

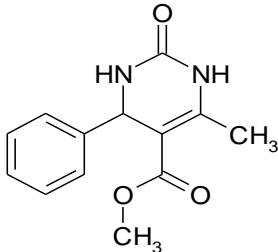
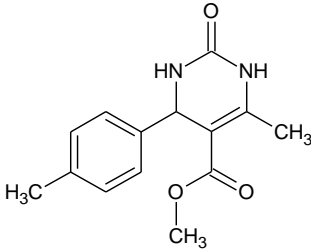
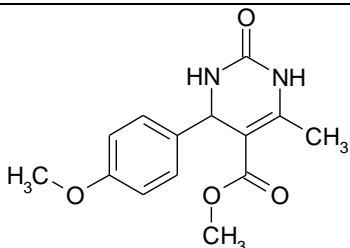
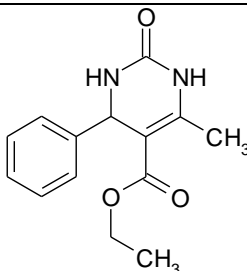
- the influence of the properties of the investigated compounds on the thermodynamic parameters of their solutions in organic solvents is analyzed;
- the possibility of using additive schemes to calculate the enthalpy of formation of this class of compounds is analyzed.

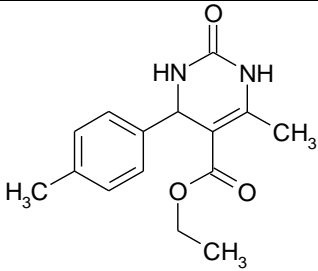
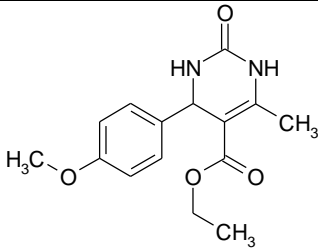
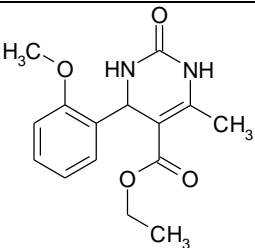
### The practical significance of the obtained results.

The obtained values of thermodynamic quantities make it possible to optimize the processes of obtaining the studied series of compounds (standard enthalpy of formation and combustion, enthalpy of evaporation), as well as for the processes of their separation and purification (solubility in organic solvents).

Confirmation of the individuality of the test compounds was performed by NMR spectroscopy. The purity of the substances, which is not less than 99,9%, was checked by high pressure liquid chromatography on an Agilent 1100 HPLC instrument.

Table 1

Substance	<i>M</i> , g/mol	<i>T<sub>fus</sub></i> , K	Substance	<i>M</i> , g/mol	<i>T<sub>fus</sub></i> , K
Methyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (I)			Methyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (II)		
					
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	246,26	487,7±1,0	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	260,29	487,1±1,2
Methyl 4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (III)			Ethyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (IV)		
					
C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	276,29	473,5±1,1	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	260,29	480,6±1,1

Ethyl 6-methyl-4-(4-methylphenyl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (V)			Ethyl 4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (VI)		
					
$C_{15}H_{18}O_3N_2$	274,32	$494,4 \pm 1,0$	$C_{15}H_{18}O_4N_2$	290,32	$481,3 \pm 1,1$
Ethyl 4-(2-methoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (VII)					
					
$C_{15}H_{18}O_4N_2$	290,32		$534,4 \pm 1,8$		

The enthalpies of combustion ( $\Delta_c H^\circ_{298,15}$ ) and enthalpies of formation in the solid and gas phases ( $\Delta_f H^\circ_{298,15}(s)$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298,15}(g)$ ) were determined using the bomb calorimetry method. The values of enthalpies of melting ( $\Delta_{fus} H^\circ_{298,15}$ ), evaporation ( $\Delta_{vap} H^\circ_{298,15}$ ) and sublimation ( $\Delta_{sub} H^\circ_{298,15}$ ) were established by the method of differential thermal (thermogravimetric) analysis. The enthalpy characteristics of dissolution ( $\Delta_{sol} H^\circ_{298,15}$ ) and mixing ( $\Delta_{mix} H^\circ_{298,15}$ ) were calculated according to the dependences of the solubility of the test substances on temperature.

The found enthalpy values determined according to experimental studies are given in table. 2.

Table 2

## Enthalpy characteristics of the studied series of compounds

Substance	$\Delta_c H^\circ_{298,15}$	$\Delta_f H^\circ_{298,15}(c)$	$\Delta_f H^\circ_{298,15}(g)$	$\Delta_{fus} H^\circ_{298,15}$	$\Delta_{vap} H^\circ_{298,15}$	$\Delta_{sub} H^\circ_{298,15}$
	kJ/mol					
I	6562,1±6,3	554,4±6,3	412,7±7,7	27,2±2,2	120,4±1,6	143,1±3,1
II	7214,1±3,8	581,8±3,8	425,9±5,8	30,1±1,6	131,3±2,3	157,3±3,1
III	7082,0±3,7	713,8±3,7	554,0±5,4	29,0±0,7	137,0±1,8	160,8±2,7
IV	7199,2±4,9	596,6±6,3	446,7±7,6	31,5±1,9	123,1±1,8	151,2±2,9
V	7843,6±3,4	631,6±3,4	455,9±8,2	34,9±1,7	145,5±4,6	177,1±5,4
VI	7713,8±5,1	761,4±5,1	576,1±7,1	35,5±1,1	155,2±2,9	187,0±3,4
VII	7702,6±4,6	772,6±4,6	551,9±6,3	43,1±1,7	181,6±2,1	222,9±3,0

The enthalpies of formation in the gas phase were calculated using enthalpies of sublimation at a temperature of 298 K. The values were calculated at 298,15 K to compare them using two different calculation methods, namely: the method proposed by Chicos and Agra (method 1) and the method developed at the Department of Physical, Analytical and General Chemistry of Lviv Polytechnic National University (method 2) (table 3).

Table 3

Enthalpies of phase transitions (kJ / mol) are listed up to 298,15 K

Substance	Method	Method DTA		
		$\Delta_{fus} H_{298,15}$	$\Delta_{vap} H_{298,15}$	$\Delta_{sub} H_{298,15}$
I	1	22,6±3,0	116,8±2,0	140,3±3,1
	2	27,7±2,2	120,4±1,6	143,1±3,1
II	1	27,0±2,6	127,6±2,7	154,5±3,1
	2	30,1±1,6	131,3±2,3	157,3±3,1
III	1	25,7±1,6	133,2±2,2	158,9±2,9
	2	29,0±0,7	137,0±1,8	160,8±2,7
IV	1	28,9±2,8	119,7±2,2	148,5±3,0
	2	31,5±1,9	123,1±1,8	151,2±2,9

V	1	32,6±2,6	141,7±4,9	174,3±5,2
	2	34,9±1,7	145,5±4,6	177,1±5,4
VI	1	33,7±2,1	151,3±3,3	183,6±3,5
	2	35,5±1,1	155,2±2,9	187,0±3,4
VII	1	43,8±2,7	176,5±2,5	218,6±3,1
	2	43,1±1,7	181,6±2,1	222,9±3,0

Experimental determination of enthalpy characteristics is a complex, time-consuming and costly process. Therefore, theoretical methods for calculating these quantities are often use in practice. We analyzed the possibility of applying the method of additive-group contributions proposed by Benson. The enthalpies of formation in gas are calculated by this method, because intermolecular interactions are the least pronounced in this state.

Table 4 shows the values of enthalpies of formation in the gas, calculated theoretical method and determined experimentally.

Table 4

Calculated according to the additive scheme of Benson and experimentally determined enthalpies of formation of tetrahydropyrimidines in the gaseous state

Substance	$-\Delta_f H^o_{exp},$ kJ/mol	$-\Delta_f H^o_{calc},$ kJ/mol	$\Delta H,$ kJ/mol
I	412,7±7,7	411,3	-1,4
II	425,9±5,8	444,3	18,4
III	554,0±5,4	569,4	15,4
IV	446,7±7,6	446,9	0,2
V	455,9±8,2	479,9	24,0
VI	576,1±7,1	605,0	28,9
VII	551,9±6,3	605,0	53,1

The calculated and experimentally determined values of the enthalpies of formation in the gas are similar only for substances I and V. In other substances there is a deviation due to the presence, as a substitute, near the benzene ring of the methyl or oxymethyl group. Moreover, this deviation is approximately the same for substances II, III, V, VI and is  $21,7 \pm 4,8$  kJ/mol, which indicates the presence of energy stress in the molecule due to the introduction of a substituent in the benzene ring.

The deviation is much larger and is 53,1 kJ/mol for substance VII. It indicates the presence of additional bonds within the molecule. Analysis of the structure of this substance shows that there may be an intramolecular hydrogen bond between the oxygen atom attached to the benzene ring and the hydrogen atom attached to the nitrogen atom. According to our calculations, the value of this bond is  $31,4 \pm 4,8$  kJ/mol.

Thermodynamic parameters of dissolution ( $\Delta_{sol}H^{\circ}_{298,15}$ ,  $\Delta_{sol}S^{\circ}_{298,15}$ ) and mixing ( $\Delta_{mix}H^{\circ}_{298,15}$ ,  $\Delta_{mix}S^{\circ}_{298,15}$ ) are calculated according to the dependences of the solubility of the test substances on temperature are given in table 5.

Table 5

Thermodynamic characteristics of the solubility of the studied tetrahydropyrimidines in organic solvents at a temperature of 298 K.

Solvent	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{mix}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$	$\Delta_{mix}S^{\circ}$
	kJ/mol		J/mol·K	
I				
Acetonitrile	30,1±1,1	6,3±2,2	43,4±3,3	0,5±4,9
Ethylacetate	24,05±0,53	0,7±2,0	27,0±1,7	-15,1±4,3
Propan-2-ol	31,4±0,86	8,1±2,1	48,7±2,7	6,6±4,7
Propan-2-one	25,40±0,32	-1,8±2,2	35,7±1,1	-14,1±2,7
Benzene	32,76±0,42	9,4±1,9	40,3±1,3	-2,6±2,5
II				
Acetonitrile	30,2±0,52	-0,2±2,0	38,7±1,7	-17,0±2,8
Ethylacetate	27,6±1,0	-2,8±2,1	36,0±3,3	-19,7±4,0
Propan-2-ol	36,33±0,52	5,9±2,0	63,5±1,7	7,8±2,8
Propan-2-one	22,60±0,45	-7,8±1,9	23,9±1,2	-31,8±2,5

III				
Acetonitrile	32,24±0,78	3,3±1,0	53,0±2,5	-2,3±2,9
Ethylacetate	23,07±0,87	-5,8±1,1	24,9±2,7	-30,4±3,1
Propan-2-ol	37,19±0,88	8,3±1,1	64,9±2,8	9,6±3,1
Propan-2-one	24,14±0,45	-4,8±1,0	33,3±1,5	-22,0±2,1
Benzene	38,29±0,81	9,4±1,1	55,1±2,7	-0,2±3,1
IV				
Acetonitrile	37,68±0,24	5,5±2,0	62,97±0,7	2,5±2,9
Ethylacetate	26,6±1,0	-5,6±2,2	33,7±3,3	-26,8±4,4
Propan-2-ol	41,8±1,2	9,66±2,3	81,4±3,7	20,9±4,7
Propan-2-one	27,6±1,7	-4,6±2,6	37,8±5,7	-22,7±6,4
V				
Acetonitrile	31,36±0,35	-3,54±1,74	42,40±0,83	20,05±2,18
Ethylacetate	26,56±0,72	-8,34±1,85	31,9±2,2	-30,55±2,98
Propan-2-ol	41,4±1,1	6,5±2,0	79,5±3,5	17,05±4,04
Propan-2-one	24,92±0,3	-9,98±1,73	30,1±1,0	32,35±2,25
VI				
Acetonitrile	28,88±0,9	-3,0±2,9	39,24±2,8	-20,8±4,4
Ethylacetate	24,15±0,59	-11,35±1,25	26,4±1,9	-32,96±2,48
Propan-2-ol	44,29±0,47	8,79±1,20	89,2±1,1	29,84±1,93
Propan-2-one	24,93±0,57	-10,57±1,24	33,2±1,9	-26,16±2,48
VII				
Acetonitrile	38,8±1,2	-4,3±2,1	45,7±3,7	-22,35±4,51
Ethylacetate	24,83±0,37	-18,27±1,74	7,0±1,2	-61,05±2,85

There is a better solubility in oxygen-containing solvents, especially those containing a carbonyl group for all substances. This can be explained by the fact that the substances dissolved also contain a carbonyl group. The solubility increases with increasing dipole moment of the solvent in the same series of oxygen-containing



solvents. We can claim that the solubility of the studied substances increases with increasing dipole moment of the oxygen-containing solvent.

Substance VII, which has a methoxy substituent in the ortho-position is the worst solubility, which significantly affects all its properties. A confirmation of this assumption is that this substance has the highest value of melting point among the studied substances.

The lowest (and almost in all cases negative) values of the enthalpies of mixing are observed in the formation of solutions with propanone and ethyl acetate, which indicates the formation of stronger bonds in solution compared to individual substances. This, in our opinion, can be explained by the presence of a carbonyl group in these solvents and in the investigated substances.

For other solvents that do not contain a carbonyl group, the enthalpy of mixing increases in a number:

Acetonitrile - propanol – benzene

In the same series, the dipole moment of solvents and their dielectric conductivity decreases, i.e. we can claim that for dissimilar enthalpy of molecules dissimilar in the structure, the mixing increases with decreasing polarity, and therefore the bonds formed in solution between dissimilar molecules become larger energetically weak.

**Key words:** thermodynamics, thermochemistry, enthalpy, entropy, formation, combustion, melting, evaporation, sublimation, dissolution, mixing, esters of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5- carboxylic acids.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus Web of Science та Index Copernicus)*

1. Термодинамічні властивості розчинів метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Собечко, І. Б., Тищенко, Н. І., Костюк, Р. Р., Дібрівний, В. М., Сергеев, В. В. // Праці НТШ. Хімічні науки. – 2019.– LVI. – Р. 80-88. (*Index Copernicus*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
2. Thermodynamic properties of methyl ester of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylate in ethylacetate and benzene and their mixture / **Ridka, O.**, Matiychuk, V., Sobechko, I., Sergeev, V., Tishchenko, N. // Chemistry, technology and application of substances. – 2019. – Vol. 2, № 2. – P. 12-17. (*Index Copernicus*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
3. Thermodynamic properties of methyl 4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate in organic solutions / **Ridka, O.**, Matiychuk, V., Sobechko, I., Tishchenko, N., Novyk, M., Sergeev, V., Goshko, L. // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 7, № 2. – P. 1-8. (*Web of Science*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
4. Thermodynamic properties of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid esters / **Klachko, O.**, Matiychuk, V., Sobechko, I., Sergeev, V., Tishchenko, N. // Chemistry & Chemical Technology. – 2020. – Vol. 14, № 3. – P. 277–283. (*Scopus*). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

### *Статті у наукових фахових виданнях України*

5. Термодинамічні властивості розчинів метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Собечко, І. Б., Кочубей, В. В., Сергеев, В. В. // Вісник національного університету «Львівська Політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 57-61. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
6. Термодинамічні властивості розчинів етил 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Собечко, І. Б., Кочубей, В. В., Сергеев, В. В. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2018. – Вип. 59, № 2. – С. 341-347. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
7. Термодинамічні властивості розчинів естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонових кислот в ацетонітрилі / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Тищенко, Н. І., Костюк, Р. Р., Кочубей, В. В., Сергеев, В. В. // Вісник національного університету «Львівська Політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018. – № 886. – С. 28-33. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
8. Термодинамічні властивості розчинів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти в 2-пропаноні / Собечко, І. Б., **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Шевченко, Д. С., Дібрівний, В. М., Сергеев, В. В. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2019. – Вип. 60, № 2. – С. 316-323. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

### *Тези доповідей та матеріали конференцій*

9. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Собечко, І. Б., Кочубей, В. В., Сергеев, В. В. // Львівські хімічні читання – 2017 : XVI Наук. конф., 28–31 травня 2017 р., : матеріали конф. – Львів, 2017. – С. Ф22. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
10. Термодинамічні властивості розчинів етил 6-метил-2-оксо-4-феніл- 1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О.**, Шевченко, Д., Матійчук, В., Собечко, І., Кочубей, В., Сергеев, В. // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : II Всеукр. наук. конф., 16 травня 2018 р., : матеріали конф. – Житомир, 2018. – С. 174-175. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
11. Розчинність естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонових кислот в ацетонітрилі / **Рідка, О.**, Матійчук, В., Новик, М., Шевченко, Д., Костюк, Р., Собечко, І. // Проблеми та досягнення сучасної хімії : XX Наук. молод. конф., 27-28 вересня 2018 р., : матеріали конф. – Одеса, 2018. – С. 58. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
12. Термодинамічні властивості розчинів естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти в 2-пропаноні / **Рідка, О.**, Матійчук, В., Новик, М., Костюк, Р., Дібрівний, В., Сергеев, В. // Хімічні Каразінські читання –2019 : XI Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів, 22-24 квітня 2019 р., : матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 163-164. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
13. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату та його розчинів в етилацетаті і бензолі та їх сумішах / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Новик, М.

С., Костюк, Р. Р., Шевченко, Д. С., Собечко, І. Б., Сергеев, В. В. // Львівські хімічні читання – 2019 : XVII Наук. конф., 2-5 червня 2019 р., : матеріали конф. – Львів, 2019. – С.Ф5. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

14. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Клачко, О. Р.**, Собечко, І. Б., Матійчук, В. С., Сергеев, В. В., Тищенко Н. І. // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій : Міжнар. наук.-практ. конф., 7-8 листопада 2019 р., : матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 69. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
15. Термодинамічні властивості розчинів метил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат в органічних розчинниках / **Клачко, О. Р.**, Собечко, І. Б., Сергеев, В. В., Матійчук, В. С., Тищенко, Н. І. // Science, Society, Education: Topical Issues And Development Prospects : IV International Scientific And Practical Conference, 16-17 March 2020 : materials. – Kharkiv, 2020. – P. 119-123. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ	24
ВСТУП	26
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	30
1.1. Термодинамічні параметри піридину та його похідних	33
1.2. Термодинамічні характеристики урацилу та його похідних	38
1.3. Термодинамічні параметри розчинення деяких нітрогенвмісних сполук	49
1.4. Висновки до огляду літератури	59
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖЕНИХ РЕЧОВИН ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ	61
2.1. Досліджені речовини	61
2.1.1. Синтез досліджених сполук	63
2.1.2. Ідентифікація досліджених сполук	64
2.2. Калориметричний метод	65
2.2.1. Опис калориметричної установки	66
2.2.2. Методика проведення дослідження	68
2.2.3. Розрахунок дійсного зростання температури	71
2.2.4. Визначення енергетичного еквіваленту калориметричної установки	72
2.2.5. Встановлення кількості речовини, що згоріла під час дослідження	73
2.3. Термогравіметричний метод	76
2.3.1. Опис дериватографічної установки	76
2.4. Методика термодинамічних досліджень розчинності сполук	78
2.5. Висновки до розділу 2	80
РОЗДІЛ 3.	
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАГІДРОПРИМІДИНІВ	81
3.1. Визначення ентальпій згорання та утворення	81
3.1.1. Визначення стандартних ентальпій згорання та утворення	84
3.2. Диференційно-термічний аналіз досліджених речовин	86
3.2.1. Розрахунок ентальпій плавлення	90
3.2.2. Визначення ентальпій випаровування	91

3.2.3. Визначення коефіцієнту теплообміну	91
3.3. Перерахунок ентальпій фазових переходів до 298,15 К	93
3.4. Висновки до розділу 3	96
<b>РОЗДІЛ 4. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ДОСЛІДЖЕНОГО КЛАСУ СПОЛУК В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ</b>	<b>97</b>
4.1. Вибір розчинників для досліджень розчинності	97
4.2. Розчинність твердих речовин	100
4.3. Визначення розчинності досліджених речовин	101
4.4. Розрахунок ентальпій та ентропій розчинення	105
4.5. Розрахунок ентальпій та ентропій змішування	106
4.6. Термодинамічні параметри розчинення метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в етилацетаті і бензолі та їх сумішах	109
4.7. Висновки до розділу 4	112
<b>РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ ОДЕРЖАНИХ ТЕРМОХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ</b>	<b>113</b>
5.1. Визначення ентальпійних властивостей за допомогою адитивної схеми Бенсона	113
5.2. Аналіз розчинності досліджених сполук	118
5.3. Аналіз отриманих ентальпій змішування	121
5.4. Висновки до розділу 5	125
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>126</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	<b>128</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

### Скорочення

*АЦ* - пропан-2-он;

*АН* - ацетонітрил;

*Б* - бензен;

*ЕА* - етилацетат;

*Пр* - пропан-2-ол;

*ДНРМ* – дигідропіримідин.

### Символи і позначення

$\Delta_c H$  - ентальпія згорання;

$\Delta_f H$  - ентальпія утворення;

$\Delta_{sub} H$  - ентальпія сублімації;

$\Delta_{sub} S$  - ентропія сублімації;

$\Delta_{var} H$  - ентальпія випаровування;

$\Delta_{var} S$  - ентропія випаровування;

$\Delta_{sol} H$  - ентальпія розчинення;

$\Delta_{sol} S$  - ентропія розчинення;

$\Delta_{mix} H$  - ентальпія змішування;

$\Delta_{mix} S$  - ентропія змішування;

$\Delta G$  - енергія Гіббса;

$x_2$  - мольна частка розчиненої речовини;

$C_p$  - теплоємність;

$T_{fus}$  - температура плавлення;

$n_D^{20}$  - показник заломлення;

$T_{boil}$  - температура кипіння;

$M$  – молекулярна маса;



$\varepsilon$  – діелектрична проникність;

$\mu$  – дипольний момент;

$R$  – універсальна газова стала;

$R_m$  - молекулярна рефракція;

$\Delta_c U$  - зміна внутрішньої енергії;

$-\pi$  - поправка Уошборна;

$\rho$  - коефіцієнт кореляції;

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Термодинамічні властивості індивідуальних речовин та їх розчинів є основними складовими параметрами для розробки, оптимізації та передбачення технологічних процесів, що пов'язані з фазовими або хімічними перетвореннями. Аналіз та дослідження термодинамічних властивостей відіграє важливу роль у пошуку та виборі оптимальних умов синтезу та очистки даного класу сполук у промислових масштабах.

Похідні дигідропіримідинів відіграють велику роль у фармацевтичній хімії, оскільки дані речовини є біологічноактивними і мають широкий спектр дії на організм людини.

Однак попри всю важливість даного класу сполук їх термодинамічні властивості вивчені недостатньо. В літературі відсутні термодинамічні характеристики, як для індивідуальних похідних дигідропіримідинів, так і для їх розчинів. Саме тому необхідність визначення термодинамічних характеристик похідних дигідропіримідинів є важливим завданням термодинаміки. Актуальність проведених досліджень обумовлюється як з теоретичної точки зору – пояснення особливостей та специфіки структурної будови, природи міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних зв'язків, так і з практичної – розробка нових методик, які б спрощували та удосконалювали процеси синтезу та очистки тетрагідропіримідинів, цілеспрямований синтез із наперед заданими характеристиками.

### **Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами, грантами.**

Тема дисертаційного дослідження відповідає науковому напрямку кафедри фізичної аналітичної та загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка» «Визначення термодинамічних характеристик нових речовин та кінетичних параметрів процесів».

### **Мета і завдання дослідження.**

**Метою дисертаційної роботи** є розрахунковими та експериментальними методами визначити термодинамічні характеристики естерів 6 метил-2-оксо-4-

арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату та встановити залежність властивостей їх розчинів в органічних розчинниках від властивостей компонентів.

**Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні кроки:**

- експериментально визначити термодинамічні характеристики (ентальпії утворення та згорання в конденсованому стані, ентальпії випаровування та сублимації) для семи тетрагідропіримідинів;
- проаналізувати існуючі адитивні схеми розрахунку ентальпійних характеристик, що до можливості їх використання для тетрагідропіримідинів;
- визначити температурну залежність розчинності досліджуваних речовин в органічних розчинниках;
- встановити вплив властивостей досліджуваних сполук на термодинамічні властивості їх розчинів.

**Об'єкт дослідження** – термодинамічні властивості естерів 6 метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти та їх розчинів.

**Предмет дослідження** – ентальпійні характеристики похідних естерів 6 метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти та термодинамічні властивості їх розчинів в органічних розчинниках.

#### **Методи дослідження.**

Для визначення термодинамічних характеристик досліджених естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату були використані методи, а саме: гравіметричний метод аналізу розчинності, ДТА-аналіз, бомбова калориметрія спалювання, термодинамічний аналіз. Хроматографічний аналіз та ЯМР-спектроскопія – методи, які були використані для встановлення чистоти досліджених сполук.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В результаті виконаних експериментальних досліджень:

- для семи представників класу естерів 6 метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти вперше експериментально одержані наступні термодинамічні параметри: ентальпії згорання, ентальпії утворення в

конденсованому стані, ентальпії випаровування та сублімації, ентальпії розчинення, температурні залежності розчинності;

— проаналізовано вплив властивостей досліджених сполук на термодинамічні параметри розчинів їх розчинів в органічних розчинниках;

— проаналізовано можливість використання адитивних схем для розрахунку ентальпії утворення даного класу сполук.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Одержані значення термодинамічних величин дають можливість оптимізувати процеси одержання дослідженого ряду сполук (стандартна ентальпія утворення та згорання, ентальпія випаровування), а також для процесів їх розділення та очистки (розчинність в органічних розчинниках).

**Особистий внесок здобувача.** Аналіз літературних даних та інформаційний пошук, розробка методик дослідів розчинення, випаровування та спалювання. Експериментально визначені ентальпії розчинення, згорання та сублімації восьми дигідропіримідинів; проаналізовано отримані результати. Обговорення результатів досліджень проведено із науковим керівником д.х.н., проф. Сергєєвим В.В. та к.х.н., Собечко І.Б.

**Апробація матеріалів дисертації.** Результати та основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на 7 українських та міжнародних наукових, науково-практичних конференціях: XVI Науковій конференції "Львівські хімічні читання" (28–31 травня 2017. Львів, Україна); II Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (16 травня 2018. Житомир, Україна); XX Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (27-28 вересня 2018. Одеса, Україна); XI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання –2019» (22-24 квітня 2019. Харків, Україна); XVII Міжнародній конференції "Львівські хімічні читання" (2-5 червня 2019. Львів, Україна); Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (7-8 листопада 2019. Харків, Україна); IV

Міжнародній науково-практичній конференції «Science, Society, Education: Topical Issues And Development Prospects» (16-17 березня 2020. Харків, Україна).

### **Публікації.**

За матеріалами дисертації опубліковано 15 друкованих наукових праць, з яких 4 у наукових фахових виданнях України, 4 статті у наукових виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus, Web of Science та Index Copernicus) та 7 тез доповідей на наукових та науково-практичних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 5 додатків; містить 44 таблиці та 26 рисунків. Загальний обсяг дисертації – 181 сторінка; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список джерел використаної літератури та додатки, становить 96 сторінок.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Основною метою літературного огляду є стислий опис проведених досліджень у сфері вивчення термохімічних властивостей похідних тетрагідропіримідинів. На сьогоднішній день органічні речовини із такою будовою, з точки зору термохімії є практично недосліджені. Саме тому, в літературному огляді вказано результати визначення термодинамічних властивостей сполук, які за своєю структурою та складом схожі з досліджуваними. Літературний огляд, в більшості, містить матеріал, що стосується аналізу термодинамічних параметрів індивідуальних сполук для теоретичної підготовки розробки процесів їх одержання (стандартна ентальпія утворення та згорання, ентальпія випаровування), а також для процесів їх розділення та очистки (розчинність, температурна залежність тиску насиченої пари).

Огляд літературних джерел здійснювали згідно рекомендацій [1,2], що стосується аналізу робіт, які присвячені термохімії сполук схожих до досліджених. Значна увага приділялась результатам, а саме їх точності та надійності.

В останні кілька років антиоксиданти привертали увагу дієтологів та медичних дослідників за їх потенційну роль у профілактиці кількох дегенеративних захворювань, таких як рак, серцево-судинні захворювання, а також і самого процесу старіння [3-6].

Похідні дигідропіримідинів (DHPM) займають важливе місце в лікарській хімії, оскільки вони виявляють різноманітну біологічну активність, включаючи антибактеріальну, протівірусну, протипухлинну, протизапальну [7], а також антиоксидантну діяльність [8,9]. Похідні DHPM також володіють широким спектром біологічної активності, а саме: антагоніст адренорецепторів  $\alpha_1$  [10], антигіпертензивний блокатор кальцієвих каналів [11,12] та мітотичний інгібітор моторного білка кінезину Eg5 [13,14]. Було виявлено, що деякі природні сполуки, які мають потужну селективну активність щодо ВІЛ 1, містять частину DHPM

[15]. Деякі похідні DHPM вибірково імітують біологічні дії кальцитоніну [16]. Виявлено, що похідні 2-сульфаніл-6-метил-1,4-дигідропіримідину є активними проти філярії [17].

Естери 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату є одними з найпростіших представників дигідропіримідинів Біджинеллі [18]. Дигідропіримідини типу Біджинеллі пройшли довгий шлях з часу їх відкриття в 1893 році [19] та першого патенту на їх похідні в 1930 році, описуючи засоби для захисту вовни від молі [20]. Протягом останніх 20 років повідомлялося про широкі дослідження фармакології кільцевої системи, з початковою увагою на розробці блокаторів кальцієвих каналів, які володіють чудовими фармакологічними профілями дигідропіридинового типу Ганцша [21]. Зараз, на початку 21 століття, дигідропіримідини представляють цікавий клас сполук самі по собі. Через фармакологічну ефективність каркаса, нові дигідропіримідини з важливими біологічними властивостями, безперечно, будуть виявлені в майбутньому шляхом поєднання методів комбінаторного синтезу та високоефективного скринінгу.

4-Арил-1,4-дигідропіридини (наприклад, ніфедипін) є найбільш вивченим класом органічних модуляторів кальцієвих каналів, і з моменту їх впровадження в клінічну медицину в 1975 р. Стали майже незамінними для лікування серцево-судинних захворювань, наприклад як гіпертонія, серцеві аритмії або стенокардія [22]. Через 25 років після введення ніфедипіну в даний час синтезовано багато аналогів DHP і на ринку з'явилися численні комерційні продукти другого покоління (наприклад, нікардіпін, амлодипін, фелодипін тощо) [23].

Серцево-судинна активність дигідропіримідинів була вперше виявленана Ханіна та ін. у 1978 р., який повідомляв про *b*-аміноетил ефіри, які виявляють помірну гіпотензивну активність та коронарні дилатаційні властивості [24]. Пізніше ця ж група розкрила аналоги, заміщені дифторметокси, демонструючи подібні рівні серцево-судинної активності [25,26].

Протягом середини 1980-х років спочатку інтерес зосереджувався на блокаторах кальцієвих каналів 4-арил-1,4-дигідропіримідин-5-карбоксилату, які приблизно імітують структурну будову дигідропіридину (DHP) [27,28,21].

Показано, що ці аналоги є потужними блокаторами кальцію, проте більшість не виявляла значної антигіпертензивної активності *in vivo* [21]. Подальші структурні модифікації дигідропіримідинового кільця призвели до отримання ДНРМ, що мають ефірну групу при N<sub>3</sub> [29–31], тим самим більше нагадуючи дигідропіридини типу ніфедипіну.

Загальною стратегією терапії раку є розробка препаратів, які переривають клітинний цикл під час стадії мітозу. Сполуки, які обумовлюють укорочення мікротрубочок (деполімеризація) або подовження (полімеризація), викликають зупинку клітинного циклу в мітозі через порушення збудження нормальної динаміки мікротрубочок, необхідної для руху хромосом. В даний час у терапії раку застосовуються різноманітні подібні препарати, які зв'язуються з тубуліном і, таким чином, інгібують збирання веретена (наприклад, паклітаксел, доцетаксел) [32].

Проводячи скринінг 16000-тисячної бібліотеки різноманітних малих молекул, Маєр та ін. ідентифікували структурно досить просту сполуку ДНРМ як нову клітинну проникну молекулу, яка блокує нормальне біполярне мітотичне веретено в клітинах ссавців і, отже, викликає зупинку клітинного циклу [13]. Комбінуючи кілька скринінгових аналізів, було встановлено, що дана сполука - монастрол - блокує мітоз шляхом специфічного інгібування рухової активності мітотичного кінезину Eg5, моторного білка, необхідного для біполярності веретена. Монастрол - єдина проникна для клітин молекула, яка, як відомо, специфічно інгібує мітотичний кінезин Eg5, і тому може розглядатися як ведуча для розробки нових протиракових препаратів.

Ще в 1940-х роках ДНРМ виявляли антивірусну активність [33]. Врешті-решт було розроблено нітрофурилозаміщений аналог нітрактин, який виявляв добру активність щодо вірусів групи трахоми [34–36], окрім прояву скромної антибактеріальної активності [37]. Інші структурно прості ДНРМ були обстежені як протипухлинні засоби та виявили, що вони активні проти, наприклад, карциносаркоми Уокера у щурів та мишей [38–40]. Стверджувалося, що піримідин-5-карбоксаміди мають антиканцерогенну активність [41], тоді як інші



похідні мали інгібіторну активність агрегації тромбоцитів у крові [42, 43] або, як було показано, інгібують поглинання аденозину тромбоцитами [44]. Повідомлялося, що злиті ДНРМ, такі як тiazоло [3,2-а] -піримідин та піримідо [2,1-в] [1,3] тiazин, мають протизапальну активність [45–47], що також зустрічається в інших похідних ДНРМ [48]. Також було виявлено, що тiazоло [3,2-а] піримідин є антагоністом метаботропного рецептора глутаматів мікромолярної групи [49]. Фунгіцидна активність щодо «Aspergillus niger» та «A. Ochraceus» була продемонстрована для простих 2-тіоксо ДНРМ [50].

### 1.1. Термодинамічні параметри піридину та його похідних

Піридинове кільце є основною структурою в численних сполуках, що мають важливий фундаментальний інтерес та практичне застосування, і відіграють ключову роль у кількох біологічних процесах, і це виправдовує важливість багатьох синтетичних похідних піридину як терапевтичних засобів та агрохімікатів [51–53].

В роботі [54] дослідниками було проаналізовано три ізомери метилового естеру піридин карбонової кислоти чотирма різними методами: статична бомбова калориметрія, мікрокалориметрія Кальве, диференціальна скануюча калориметрія а також метод визначення тиску насиченої пари. Деякі результати досліджень наведені в таблицях нижче.

Таблиця 1.1

Стандартні молярні величини в рідкій твердій або газоподібній фазах  
при T=298,15K

Речовина	$-\Delta_c U_m^o$	$-\Delta_c H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o(z)$
	кДж/моль			
2-РyCOOCH <sub>3</sub> (р)	3481,5±1,6	3482,1±1,6	272,9±1,8	208,8±1,8
3-РyCOOCH <sub>3</sub> (тв)	3460,1±1,8	3460,7±1,8	294,2±2,0	214,1±2,0
4-РyCOOCH <sub>3</sub> (р)	3476,0±1,5	3476,6±1,5	278,3±1,8	218,9±1,8

Таблиця 1.2

Стандартні молярні ентальпії випаровування при  $T=298,15\text{K}$ 

Речовина	$T$	$\Delta_{\text{vap},T}H_m^\circ$	$-\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ(\text{г})$	$-\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ(298,15)$
	К	кДж/моль		
2-РyCOOCH <sub>3</sub> (р)	386	78,3±1,8	11,3	67,0±1,8
4-РyCOOCH <sub>3</sub> (р)	388	79,2±1,4	13,8	65,4±1,4

Таблиця 1.3

Температури та ентальпії плавлення

Речовина	Калориметричний метод		Тиск насиченої пари		
	$T_{\text{fus}}$	$\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(T_{\text{fus}})$	$\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(T_{\text{fus}})$	$T_{\text{fus}}$	$p_T/p_a$
	К	кДж/моль		К	
2-РyCOOCH <sub>3</sub> (р)	289,2±0,2	16,8±0,1	17,5±0,3	293,4	3,68
3-РyCOOCH <sub>3</sub> (тв)	312,6±0,1	19,3±0,3	19,7±0,2	312,7	56,4
4-РyCOOCH <sub>3</sub> (р)	283,4±0,4	14,6±0,3	-	-	-

Таблиця 1.4

Ентальпії утворення в газоподібному стані при  $T=298,15\text{K}$ 

Речовина	$\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$	Х-інкремент
	кДж/моль	
Рy	140,4±0,7[55]	-
2-РyCOOH	-243,0±2,6[56]	-383,4±2,7
3-РyCOOH	-221,5±1,5[57]	-361,9±1,7
4-РyCOOH	-234,8±4,7[56]	-375,2±4,8
2-РyCOCH <sub>3</sub>	-41,3±2,9[58]	-181,7±3,0
3-РyCOCH <sub>3</sub>	-35,2±2,8[58]	-175,6±2,9
4-РyCOCH <sub>3</sub>	-36,2±2,0[58]	-176,6±2,1
2-РyCOOCH <sub>3</sub>	-208,8±1,8[54]	-349,2±1,9
3-РyCOOCH <sub>3</sub>	-214,1±2,0[54]	-354,5±2,1
4-РyCOOCH <sub>3</sub>	-218,9±1,8[54]	-359,3±1,9

Ентальпійні інкременти для метильованих ізомерів піридин карбонової  
кислоти

Речовина	$\Delta_f H_m^\circ(z)$	-CH <sub>3</sub> інкремент
	кДж/моль	
2-PyCOOCH <sub>3</sub> /2-PyCOOH	-208,8±1,8[54]/-243,0±2,6[56]	34,2±3,2
3-PyCOOCH <sub>3</sub> /3-PyCOOH	-214,1±2,0[54]/-221,5±1,5[57]	7,4±2,5
4-PyCOOCH <sub>3</sub> /4-PyCOOH	-218,9±1,8[54]/-234,8±4,7[56]	15,9±5,0

Результати для ентальпій утворення, наведені в цій роботі для ізомерів карбоксилатів метилпіридину в таблиці 1.4 разом із значеннями, доступними в інших джерелах літератури для ізомерів піридину карбонової кислоти та ацетилпіридину. Ця таблиця також включає ентальпійні прирости для заміщення функціональних груп: X -COOH, -COCH<sub>3</sub> та -COOCH<sub>3</sub> на молекули піридину (Py). Є дані про подібну тенденцію та масштабність щодо відносних коливань газоподібних стандартних молярних ентальпій утворення ізомерів піридинових похідних порівняно з відповідними похідними бензену [55,59].

Також вдалося обчислити ентальпії для метильних внесків ізомерів піридин карбонової кислоти, які узагальнені в таблиці 1.5. Нещодавно було повідомлено про ентальпійний приріст [59] (18,0±4,6 кДж/моль) для метилювання бензойної кислоти, що добре узгоджується з приростом диметилювання піридин-2,6-дикарбонової кислоти. В таблиці 1.5 представлені результати вказують на аналогічний приріст для метилювання 4-піридин карбонової кислоти та на більш високий приріст для метилювання 2-піридин карбонової кислоти. Це повинно відображати дію внутрішньомолекулярного водневого зв'язку у 2-піридиновій карбоновій кислоті, описаному Шахаві та ін. в [60].

У роботі [61] науковці повідомляють про стандартні молярні ентальпії утворення кристалічної піридин-2,3-дикарбонової кислоти, піридин-2,5-дикарбонової кислоти, піридин-2, 6-дикарбонової кислоти та диметилпіридин-2,6-

дикарбоксилату, які були отримані при вимірюванні енергії твердих зразків за допомогою статичного бомбового калориметра. Також наведені значення ентальпії сублімації піридин-2,5- та піридин-2,6-дикарбонових кислот та диметилпіридин-2,6-дикарбоксилату, виміряні мікрокалориметрією Кальве; ці експериментальні результати разом з отриманими в результаті калориметрії згорання дозволяють розрахувати значення газоподібних стандартних молярних ентальпій утворення для відповідних сполук.

Таблиця 1.6

Стандартні молярні величини в твердій фазі при T=298,15K

Речовина	$-\Delta_c U_m^o$	$-\Delta_c H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o$
	кДж/моль		
2,6-Пу(COOMe) <sub>2</sub>	4152,5±1,4	4151,9±1,4	675,9±1,8
2,3-Пу(COON) <sub>2</sub>	2739,1±1,1	2736,0±1,1	733,1±1,8
2,5-Пу(COON) <sub>2</sub>	2728,0±4,1	2724,9±4,1	744,2±4,2
2,6-Пу(COON) <sub>2</sub>	2727,1±2,0	2724,0±2,0	745,1±2,2

Таблиця 1.7

Молярні ентальпії утворення та сублімації при T=298,15K

Речовина	$-\Delta_f H_m^o$	$\Delta_{sub} H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o(g)$
	кДж/моль		
2,6-Пу(COOMe) <sub>2</sub>	675,9±1,8	113,5±3,8	562,4±4,2
2,5-Пу(COON) <sub>2</sub>	744,2±4,2	163,6±5,0	580,6±5,0
2,6-Пу(COON) <sub>2</sub>	745,1±2,2	137,1±5,7	608,0±6,1

В наступній роботі [62] ентальпії утворення в газовій фазі 2-аміно-4-метилпіримідин, 2-аміно-4,6-диметилпіримідин та 4-аміно-2,6-диметилпіримідин були отримані з ентальпій утворення в твердій фазі та ентальпії сублімації, отримані відповідно статичною бомбовою калориметрією та методом Кнудсена відповідно. Стандартна молярна енергія згорання, ентальпія згорання та

стандартна молярна ентальпія утворення у кристалічній фазі при  $T = 298,15$  К внесена до таблиці 1.8.

Таблиця 1.8

Стандартні молярні величини в твердій та газовій фазі при  $T=298,15$ К

Речовина	$-\Delta_c U_m^o$	$-\Delta_c H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o(g)$
	кДж/моль			
2-аміно-4-метилпіримідин	2977,0±1,4	2977,6±1,4	-9,6±1,5	98,1±1,6
2-аміно-4,6-диметилпіримідин	3612,0±1,5	3613,9±1,5	33,4±1,7	55,9±1,8
4-аміно-2,6-диметилпіримідин	3605,9±1,5	3607,8±1,5	39,5±1,7	60,1±1,8

Слід зазначити, що значення стандартної молярної ентальпії утворення 2-аміно-4,6-диметилпіримідину в кристалічній фазі при  $T = 298,15$  К також було отримано китайським вченим Сан-Пінг та ін. [63], з досліджень калориметрії згоряння. Однак значення, отримане цими авторами,  $-\Delta_f H_m^o$  (тв)=19,09±1,43 кДж/моль [63], суттєво відрізняється від повідомленої в цій роботі [62],  $-\Delta_f H_m^o$  (тв) = 33,4±1,7 кДж/моль. Сан-Пінг та ін. робили синтез 2-аміно-4,6-диметилпіримідину, але вони не давали подробиць щодо процедури очищення та результати аналізу зразка, використовуваного при вимірюваннях.

Таблиця 1.9

Стандартні молярні величини сублімації при  $T=298,15$ К

Речовина	$\Delta_{sub} H_m^o$	$\Delta_{sub} S_m^o$	$\Delta_{sub} G_m^o$	$p$
	кДж/моль	Дж/К·моль	кДж/моль	Па
2-аміно-4-метилпіримідин	88,5±0,5	187,9±1,7	32,5±0,7	0,20±0,06
2-аміно-4,6-диметилпіримідин	89,3±0,5	190,1±1,7	32,6±0,7	0,19±0,05
4-аміно-2,6-диметилпіримідин	99,6±0,6	200,1±2,0	39,9±0,8	0,010±0,003

Трьома вченими з Португалії [64] було проаналізовано ще три сполуки похідних ацетилпіридину: 2-ацетилпіридин, 3-ацетилпіридин, 4-ацетилпіридинД

ля який були отримані стандартні молярні ентальпії згорання, випаровування та утворення в рідкому стані. Результати досліджень наведені в таблиці 1.10.

Таблиця 1.10

Стандартні молярні величини в рідкій та газовій фазі при  $T=298,15\text{K}$

Речовина	$-\Delta_c U_m^o$	$-\Delta_c H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o(p)$	$-\Delta_f H_m^o(z)$	$\Delta_{vap} H_m^o$
	кДж/моль				
2-ПуСОМе	3651,3±2,7	3653,2±2,7	101,8±2,9	41,3±2,9	60,5±0,3
3-ПуСОМе	3651,8±2,5	3653,7±2,5	101,3±2,7	35,2±2,8	66,1±0,8
4-ПуСОМе	3650,4±1,6	3652,3±1,6	102,7±1,8	36,2±2,0	66,5±0,9

## 1.2. Термодинамічні характеристики урацилу та його похідних

Похідні урацилу заслуговують на особливу увагу серед усіх серій похідних основ нуклеїнових піримідинів. Біологічна активність 5-заміщених похідних урацилу стимулювала винятковий інтерес в біохімії та фармакології. Термодинамічні властивості різних заміщених похідних урацилу важливі з огляду на їх медичне застосування. Деякі похідні урацилу виявляють значну фармакологічну активність і використовуються як протипухлинні, антибактеріальні та противірусні препарати. Амінопохідні урацилу також виявляють значну біологічну активність. 5-аміноурацил - це аналог нуклеобазі піримідину тиміну, в якому аміногрупа замінює метилову групу, додаючи, таким чином, нові сайти водневого зв'язку [65]. 5-аміноурацил був використаний як вихідний матеріал для синтезу інших піримідинів [66] або комплексів перехідних металів [67]. 1-[(2-гідроксиетокси)метил]-5-аміноурацил виявляв антимікобактерійну активність проти мікобактерій бовіс [68]. Виявлено, що 6-аміноурацил [69] та 6-амінозаміщені похідні тиміну [70] є конкурентними інгібіторами тимідинової фосфорилази.

Похідні урацилу мають дуже важливе застосування в органічному синтезі [71]. 6-аміноурацили знаходять широке застосування в якості вихідних матеріалів для синтезу багатьох злитих урацилів біологічного значення, наприклад, фенілазо-

[71], пірано-, піридо-, піразоло-, піримідо- і піридазино-піримідинів [72]. Були синтезовані деякі похідні 6-аміноурацилу та вивчено їх можливу діуретичну, гладком'язову релаксантну та серцево-судинну дію [73]. Похідні 5-циннамоїл-6-аміноурацилу були досліджені як протиракові засоби [74]. 6-аміноурацил широко використовується в якості проміжного продукту при синтезі ряду сполук, що містять кільце піримідину, включаючи виготовлення важливого сульфаніламідного препарату сульфадиметоксин [75]. Встановлено, що 6-аміноурацил інгібує урацил-ДНК глікозилазу [76] та ферменти дигідропіримідиндегідрогенази [77].

Визначення термодинамічних властивостей урацилу та його амінопохідних урацилу було предметом досліджень [78–80]. Це дослідження було спрямоване на експериментальні визначення очевидних молярних об'ємів, теплоємності, зміни молярної ентальпії розчинення, сольвації та сублімації. Їх метою було також вивчення взаємодій розчинена речовина - розчинник. Ця робота є частиною більш широкого дослідження термодинамічних властивостей похідних урацилу. Значення стандартної молярної ентальпії утворення досліджуваних сполук у кристалічній фазі при  $T = 298,15$  К були отримані зі стандартних масових енергій згорання в кисні, при  $T = 298,15$  К, виміряних статичною бомбовою калориметрією. Стандартні молярні ентальпії сублімації сполук при  $T = 298,15$  К були отримані [80] шляхом застосування рівняння Клаузіуса-Клапейрона до значень тиску пари при різних температурах, визначених за втратою маси методом Кнудсена. Поєднання значень стандартних молярних ентальпій утворення у кристалічній фазі та стандартних молярних ентальпій сублімації дозволило обчислити стандартну молярну ентальпію утворення у газовій фазі при  $T = 298,15$  К.

Таблиця 1.11

Стандартні молярні величини в твердій фазі при  $T=298,15$ К

Речовина	$-\Delta_c U_m^o$	$-\Delta_c H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o$
	кДж/моль		
5-аміноурацил	1850,3±1,1	1847,2±1,1	441,4±1,1
6-аміноурацил	1813,4±1,2	1810,3±1,2	478,3±1,2

6-аміно-1-метилурацил	2497,9±1,6	2496,0±1,6	471,9±1,6
6-аміно-1,3-диметилурацил	3187,2±1,3	3186,6±1,3	460,7±1,3

В таблиці 1.12 наведені значення стандартних молярних ентальпій утворення у твердій та газоподібній фазі ( $\Delta_f H_m^\circ(\text{тв})$ ,  $-\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$ ), а також стандартні молярні ентальпії сублімації ( $\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ$ ), при  $T = 298,15 \text{ К}$ . У цій таблиці також представлені наявні літературні значення для урацилу [30,31] 1,3-диметилурацилу [32] та ін.

Таблиця 1.12

Стандартні молярні ентальпії сублімації та утворення в твердій та газовій фазі при  $T=298,15\text{К}$

Речовина	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{тв})$	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{г})$
	кДж/моль		
Урацил	429,5±0,6[81]	130,8±4,4[82]	298,7±4,4
5-аміноурацил	441,4±1,1	138,0±3,2	303,4±3,4
6-аміноурацил	478,3±1,2	150,4±4,3	327,9±4,5
6-аміно-1-метилурацил	471,9±1,6	158,2±4,4	313,7±4,7
6-аміно-1,3-диметилурацил	460,7±1,3	148,7±4,4	312,0±4,6
1,3-диметилурацил	410,5±0,9[83]	96,9±1,2[83]	313,6±1,5[83]
5,6-дигідроурацил	492,6±1,3[84]	115,4±1,0[84]	377,2±1,6[84]
Імідазолідин-2-он	273,3±2,1[85]	96,6±0,8[85]	176,7±2,2[85]
N,N`-итриметиленсечовина	314±1,1[85]	113,4±0,7[85]	201,1±1,3[85]
Саркозин	517,2±0,7[86]	129,2±0,7[86]	388,0±1,0[86]
Саркозин ангідрид	438,1±1,5[86]	103,6±0,5[86]	334,5±1,6[86]



Формальна заміна одиниці СН в піридині атомом азоту призводить до серії трьох можливих діазинів, які також є ароматичними гетероциклами, хоча ефект додаткового атома азоту в кільці, порівняно з піридином, підкреслює суттєві особливості хімії піридину. Наприклад, другий електронегативний гетероатом знижує здатність діазинів переносити позитивний заряд, отриманий в результаті протонування, і це виправдовує, чому вони менш основні, ніж піридин. Діазин, що відповідає двом атомам азоту в 1- і 4-положенні, піразиновій кільцевій системі, знаходиться в грибковому метаболіті аспергілінової кислоти і в дигідроформі в люциферинах кількох жуків, включаючи світляка, і відповідає за хемілюмінесценцію остракода. Деякі метоксипіразини є відповідними компонентами ароматів багатьох фруктів, овочів та вин. Похідні цих гетероциклічних систем широко досліджені для використання в синтетичних наркотиках; серед найбільш часто використовуваних сполук є антибактеріальні, протималарійні та гіпертонічні засоби [87].

В наступній праці [88] подані значення газоподібних стандартних молярних ентальпій утворення трьох однозаміщених піразинів: піразинкарбонітрилу (PzCN), піразинкарбонової кислоти (PzCOOH) та піразинаміду (PzCONH<sub>2</sub>). Ці величини були отримані з результатів вимірювань стандартних молярних енергій згорання з використанням бомбової калориметрії та зі значень для стандартних молярних ентальпій випаровування або сублімації, виміряних мікрокалориметрією Кальве.

Таблиця 1.13

Стандартні молярні величини в твердій, рідкій та газовій фазі при T=298,15K

Речовина	$\Delta_f H_m^\circ$	$-\Delta_{sub/vap} H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ(g)$
	кДж/моль		
PzCN(p)	298,1±1,6	58,7±1,2	356,8±2,0
PzCOOH(тв)	-271,2±1,1	103,6±2,9	167,6±3,1
PzCONH <sub>2</sub> (тв)	-93,5±1,5	102,0±2,1	8,5±2,6

Спільними зусиллями групи вчених з Росії та Німеччини [89], було проаналізовано пару феніл-заміщених сполук, а саме: 1-феніл-3-ізопропіл-

сечовина та 1-феніл-3-третбутил-сечовина. Були проведені дослідження термoxiмічних властивостей, що включали вимірювання ентальпій утворення, ентальпії фазових переходів (тверда речовина-тверда речовина, тверда речовина-рідина і тверда речовина-газ) і теплоємності. Виконували за допомогою калориметрії згоряння, сублимаційної калориметрії, диференціальної скануючої калориметрії, і адіабатичної калориметрії. Результати цих досліджень дозволили встановити чіткі структурно-властиві відносини в заміщених сполуках сечовини та розробити емпіричні методи прогнозування термoxiмічних властивостей, важливих для синтезу бажаних сполук та їх практичного застосування. Стандартні молярні ентальпії утворення 1-феніл-3-ізопропіл-сечовини та 1-феніл-3-третбутил-сечовини отримані за результатами високоточної калориметрії згоряння. Стандартні молярні ентальпії сублимації цих сполук та фенілсечовини були отримані на основі залежностей тиск пари - температура, виміряних методом транспірації. Теплова поведінка заміщених фенілом сечовини вивчалася диференціальною скануючою калориметрією (DSC). Термoxiмічні дані про феніл-заміщені сечовини, наявні в літературі, були зібрані, оцінені та поєднані з експериментальними результатами. Були проаналізовані та рекомендовані для подальших термoxiмічних розрахунків набір даних: ентальпії сублимації, випаровування, синтезу та ентальпій утворення для феніл-заміщених сечовини при 298,15 К. Метою цього дослідження було оцінити термoxiмічні дані, доступні для феніл-заміщених сечовини, експериментальними та обчислювальними методами, щоб рекомендувати надійні термoxiмічні властивості цих сполук.

Таблиця 1.14

Термoxiмічні величини при T=298,15K

Речовина	$-\Delta_c H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ (m\varrho)$	$\Delta_{sub} H_m^\circ$	$-\Delta_f H_m^\circ (z)$
	кДж/моль			
1-феніл-3-ізопропіл-сечовина	5650,6±1,9	285,3±2,3	118,8±1,3	166,5±2,6
1-феніл-3-третбутил-сечовини	6292,0±2,4	323,3±2,9	119,0±1,2	204,3±3,1

## Ентальпії сублімації феніл-заміщених сечовини з різних джерел літератури

Речовина	Метод аналізу*	$T$	$\Delta_{sub}H_m^\circ, T$	$\Delta_{sub}H_m^\circ, 298,15$	Літ.
		К	кДж/моль		
1-феніл-сечовина	ТЕ	390-420	136±6	(139±6)	[90]
	К	367-418	119,9±1,4	122,4±1,6	[91]
	Т	386-414	119,9±1,6	122,6±1,9 <b>122,5±1,2**</b>	[89]
1-феніл-3,3-диметил- сечовина	К	353-403	110,4±1,0	113,1±1,2	[91]
1,3-дифеніл-сечовина	ТЕ	445-484	152±6	(158±6)	[90]
	К	408-453	133,9±1,6	<b>138,9±1,9</b>	[91]
1,1-дифеніл-сечовина	К	384-428	133,1±1,5	137,2±1,8	[91]
1-феніл-3-ізопропіл- сечовина	Т	393-424	114,8±0,8	118,8±1,3	[89]
1-феніл-3-третбутил- сечовина	Т	386-431	114,7±0,8	119,0±1,2	[89]
3-(4-хлорфеніл)-1,1- диметил-сечовина	К	304-379	114,6±4,9	116,2±4,9	[92]
3-(3,4-дихлорфеніл)-1,1- диметил-сечовина	Кл	393	119,0±1,2	122,8±1,8	[93]
3-(3,4-дихлорфеніл)-1-(4- хлорфеніл)-сечовина	КК	508,2	256,1±1,2	182,1±1,7	[94]

\*Методи аналізу: Т-транспірація; К- ефузійний метод Кнудсена; КК- краплинна калориметрія; Кл- калориметрія Кальве; ТЕ- торсійно-ефузійний метод.

\*\* Жирним наведені середні значення. Значення в дужках не враховувалось при обчислення середнього значення.

Результат [89]  $\Delta_{sub}H_m^\circ$ , при 298,15 К =122,6±1,9 (кДж/моль) добре узгоджується з результатом Козиро [91] та відповідає середньому значенню

$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$ , при 298,15 К = 122,5±1,2 (кДж/моль), яку дослідники рекомендували для термохімічних розрахунків.

Таблиця 1.16

Ентальпії фазових переходів феніл-заміщених сечовини з різних джерел літератури

Речовина	$T_{fus}$	$\Delta_{fus}H_m^\circ, T_{fus}$	$\Delta_{fus}H_m^\circ$	$\Delta_{sub}H_m^\circ$	$\Delta_{vap}H_m^\circ$
	К	кДж/моль	При 298,15К, кДж/моль		
Сечовина	405,8	13,9[95]	10,9±0,9	96,0±1,0	85,1±1,3
1-метил-сечовина	375,0	14,3[96]	11,5±0,9	95,9±1,0	84,4±1,3
1,3-диметил-сечовина	379,5	13,6[97]	10,2±1,0	88,8±0,8	78,6±1,3
1,1-диметил-сечовина	454,0	29,6[97]	23,3±1,9	93,5±0,6	70,2±2,0
1-ізопропіл-сечовина	429,0	19,8[96]	14,5±1,7	98,1±1,2	83,6±2,1
1-третбутил-сечовина	449,8	33,1[97]	25,8±2,2	97,8±1,0	72,0±2,4
1-феніл-сечовина	420,6	23,7[90]			
	-	23,8[98]	17,4±1,9	122,5±1,2	105,1±2,2
1-феніл-3-метил-сечовина	423	26,0	19,1±2,1	128,2±3,8	109,1±3,2
1-феніл-3,3-диметил-сечовина	404,8	22,8[99]			
	406,0	24,9	23,9±1,1	113,1±1,2	94,9±2,1
1-феніл-1,3-диметилсечовина	354,7[10027]	21,8	18,6±1,0	121,9±3,4	103,3±3,2

1,3-дифеніл-сечовина	512,1 -	34,6±1,4[90] 37,7±1,3[98] 36,2±1,0	21,1±4,6	138,9±1,9	117,8±5,0
1,1-дифенілсечовина	463,6[101]	28,5	17,1±3,4	137,2±1,8	120,1±3,8
1,1-дифеніл-3-метил-сечовина	444,4[101]	27,3	16,9±3,1	136,3±5,2	119,4±4,2
1,1-дифеніл-3-етил-сечовина	346,3[101]	21,3	17,7±1,0	140,0±4,3	122,3±4,2
1,3-дифеніл-1,3-диметил-сечовина	393,2 393,2	33,5[102] 33,4[103]	26,7±2,0	128,8±5,7	111,3±5,3
1,3-дифеніл-1,3-диетил-сечовина	345,0 343,3	33,5[102] 29,5[104] 31,5±2,0	27,8±2,3	143,8±5,7	117,1±5,3
1-феніл-3-ізопропіл-сечовина	429,3	22,4	14,0±2,5	118,8±1,3	104,8±2,8
1-феніл-3-третбутил-сечовина	441,0	32,5	22,8±2,9	119,0±1,2	96,2±3,1
1,1-дифеніл-3,3-диметил-сечовина	395	24,3	17,5±2,1	122,7±4,9	105,2±4,5
3-(4-хлорфеніл)-1,1-диметил-сечовина	447,6 447,6	29,5[99] 29,3[105]	20,6±2,6	116,2±4,9	95,6±5,5

3-(3,4- дихлорфеніл)-1,1- диметил- сечовина	429,7	(33,9)[106]			
	430,5	(30,5)[107]			
	435,1	25,3[108]	16,6±2,6	122,8±1,8	106,6±3,2
3-(3,4- дихлорфеніл)-1- (4-хлорфеніл)- сечовина	527,5[94]	37,5	19,0±5,6	182,1±1,7	163,1±5,9

Таблиця 1.17

Термохімічні величини для феніл-заміщених сечовини при T=298,15 К

Речовина	$-\Delta_c H_m^o$	$-\Delta_f H_m^o (m\phi)$	$\Delta_{sub} H_m^o$	$\Delta_f H_m^o (z)$
	кДж/моль			
Сечовина[109]		333,6±0,6	96,0±1,0	-237,6±1,2
1-метил-сечовина [109]		327,8±1,4	95,9±1,0	-231,9±1,7
1,3-диметил-сечовина [109]		313,7±1,2	88,8±0,8	-224,9±1,4
1,1-диметил-сечовина [109]		319,1±0,7	93,5±0,6	-224,2±0,9
1-ізопропіл-сечовина [109]		389,5±1,3	98,1±1,2	-291,4±1,8
1-третбутил-сечовина [109]		414,7±0,9	97,8±1,0	-316,9±1,3
1-феніл-сечовина	3684±10[110]	214±10		
	3668,6±2,3[111]	229,3±2,4		
	3679,3±2,3[112]	218,6±2,4		
		<b>223,7±1,7</b>	<b>122,5±1,2</b>	<b>-101,2±2,1</b>

1-феніл-3-метил-сечовина		225,5±3,9	128,2±3,8	-
1-феніл-3,3-диметил-сечовина		202,5±4,2[1135 2]	113,1±1,2	-89,4±4,4
1-феніл-1,3-диметил-сечовина	5038,8±5,0[100]	218,8±5,2	121,9±3,4	-96,9±6,2
1,3-дифеніл-сечовина	6713,7±4,1[112]	116,8±4,4 107,2±9,0 112,8±7,0 <b>114,4±3,4</b>	<b>138,9±1,9</b>	<b>24,5±3,9</b>
1-(2-метилфеніл)-3-феніл-сечовина		148,0±6,7	138,9±3,0	
1,1-дифеніл-сечовина	6783±10[110] 6707,9±3,3[101]	(54±10) <b>122,7±3,4</b>	<b>137,2±1,8</b>	<b>14,5±3,8</b>
1,3-дифеніл-1,3-диметил-сечовина	8075±8[114] 8137±8[115] 8116±8[101]	(114±8) (52±8) <b>73±8</b>	128,8±5,7	56±10
1,3-дифеніл-1,3-диетил-сечовина	9475±10[114] 9443±10[116] 9521±10[117]	(73±10) (106±10) (27±10) <b>156±8</b>	143,8±5,7	-
1,1-дифеніл-3-метил-сечовина	7465±10[115] 7403±7[101]	(45±10) <b>107±7</b>	136,3±5,2	28,6±8,7
1-феніл-3-ізопропіл-сечовина	5650,6±1,9[89]	285,3±2,3	118,8±1,3	-166,5±2,6
1-феніл-3-третбутил-сечовина	6292,0±2,4[89]	323,3±2,9	119,0±1,2	-204,3±3,1
1,1-дифеніл-3-етил-сечовина	8037±8[101]	153±8	140,0±4,3	-13±9

1,1-дифеніл-3,3- диметил-сечовина		92,2±6,5	122,7±4,9	
3-(4-хлорфеніл)- 1,1-диметил-сечовина		(272,0±4,2)[113]	116,2±4,9	(-155,8±6,5)
3-(3,4-дихлорфеніл)- 1,1-диметил-сечовина		(328,9±4,2)[113]	122,8±1,8	(-206,1±4,6)
1-(феніл)-3-(4- хлорфеніл)-сечовина				0,2±2,1[118]
1-(4-хлорфеніл)-3-(4- хлорфеніл)-сечовина				-31,1±1,6[118]
3-(3,4-дихлорфеніл)-1- (4-хлорфеніл)- сечовина	6238±8[94]	235±8	182,1±1,7	-53±8

У роботі [119] було проведено повторне визначення термохімічних даних для 5-фторурацилу та представлені нові дані термохімічних параметрів для 5-фтор-1,3-диметилурацилу. Стандартні молярні ентальпії утворення у кристалічній фазі 5-фторурацилу та 5-фтор-1,3-диметилурацилу при  $T = 298,15$  К були отримані із стандартних мольних енергій згоряння в кисні, що вимірювались обертовою калориметрією спалювання в бомбі. Для цих сполук стандартні молярні ентальпії сублімації при  $T = 298,15$  К, визначали із залежності температура-тиск пари та тиску, отриманого методом втрати маси Кнудсена. Використовуючи значення для різниці теплоємності між газовою та кристалічною фазами досліджуваних сполук, були отримані стандартні молярні ентальпії, ентропії та вільні енергії Гіббса сублімації при  $T = 298,15$  К. Визначили стандартні молярні ентальпії утворення для 5-фторурацилу та 5-фтору-1,3-диметилурацилу в газовій фазі.



Термохімічні величини для 5-фторурацилу та 5-фтору-1,3-диметилурацилу  
при T=298,15 K

Речовина	$\Delta_{sub}S_m^o$	$\Delta_{sub}G_m^o$	$\Delta_{sub}H_m^o$	$-\Delta_fH_m^o(mв)$	$-\Delta_fH_m^o(г)$
	Дж/моль·К	кДж/моль			
5-фторурацил	216,4±2,8	68,0±1,5	132,5±1,2	587,0±1,1	454,5±1,6
5-фтору-1,3- диметилурацил	189,2±1,8	40,4±0,8	96,8±0,6	575,3±1,2	478,5±1,3

### 1.3. Термодинамічні параметри розчинення деяких нітрогенвмісних сполук

Фармацевтична промисловість зростає з кожним днем. З метою розробки нових препаратів, що витягуються з натуральних продуктів або штучно синтезованих лікарських речовин, але одне завжди залишається постійним – продукт повинен бути максимально чистим. Тому чистота завжди розглядалася як важливий фактор забезпечення якості ліків. Не існує відомого препарату, який не є шкідливим або навіть отруйним у великих дозах. У минулому очищення матеріалу та видалення зайвих домішок робилося не завжди. Але в даний час аналіз ліків та фармацевтичних домішок є предметами постійного контролю в інтересах суспільства. Для вирішення проблем, що забезпечують високий ступінь чистоти лікарських речовин та лікарських препаратів, необхідними є знання їх термодинамічних властивостей розчинності в ряді органічних розчинників.

Швидше вже було сказано про термодинамічні параметри нікотинової кислоти (3-РyCOOH), а зараз будуть представлені термодинамічні властивості розчинення даної речовини в ряді розчинників, а саме: у воді, етанолі, ацетоні, діетиловому ефірі, ацетонітрилі та диметилсульфоксиді [120].

Молекулярна фракція рівноважної розчинності нікотинової кислоти у шести розчинниках (воді, етанолі, диметилсульфоксиді, ацетоні, ацетонітрилі та діетиловому ефірі), що відрізняються полярністю, поляризацією та здатністю до

водневого зв'язку, визначалася в інтервалі температур 283-333 К, використовуючи гравіметричний метод. Отримані результати призвели до порядку розчинення: диметилсульфоксид (DMSO) > етанол > вода > ацетон > діетиловий ефір > ацетонітрил. Аналіз, заснований на різних ознаках розчинника, показав, що ця тенденція, як видається, визначається в основному полярністю та поляризацією розчинника. Коефіцієнти активності нікотинової кислоти в різних розчинниках в умовах насичення визначали як залежність від температури, і було встановлено, що ДМСО виявляє підвищену розчинність, тоді як для всіх інших розчинників спостерігається протилежне. Як розчинник, так і той факт, що нікотинова кислота є цвіттер-іоном у водному розчині та не є цвіттер-іоном у неводному, не впливали на природу твердих фаз, що перебувають у рівновазі з різними розчинами.

Таблиця 1.19

Параметри лінійного рівняння\* температурної залежності розчинності нікотинової кислоти в розчині.

Розчинник	$a$	$-b$	$R^2$	$100\sigma \ln x_2$	$\Delta_{sol}H_{m,298,15}$ , кДж/моль
Вода	2,0494±0,01833	2394,68±55,67	0,9978	2,4	19,59±0,08
Етанол	5,04873±0,27795	3172,75±85,22	0,9971	3,7	19,47±0,17
ДМСО	3,86009±0,06257	1940,57±19,53	0,9997	0,6	20,02±0,08
Ацетон	7,46834±0,82323	4179,00±246,66	0,9863	6,8	20,09±0,04
Ацетонітрил	8,52352±0,58667	5075,54±178,63	0,9902	8,9	19,94±0,10
Диетиловий ефір	10,0087±0,81130	5110,31±235,56	0,9937	3,4	20,00±0,12

$$*\ln x_2 = a + \frac{b}{(T/K)}$$

Групою китайських вчених було проаналізовано розчинність метиленаміноацетонітрилу у чистих та бінарних розчинниках та досліджено термодинамічні властивості цих розчинів [121]. Розчинність метиленаміноацетонітрилу в метанолі, етанолі, н-пропанолі, н-бутанолі, воді та бінарних розчинниках (н-пропанол + метанол, вода + метанол) вимірювали

лазерним динамічним методом при атмосферному тиску та при температурі від 278,15 К до 323,15 К. Порядок розчинності метиленаміноацетонітрилу в чистих розчинниках: метанол > етанол > n-пропанол > вода > n-бутанол. Для бінарних розчинників розчинність метиленаміноацетонітрилу зростала зі збільшенням вмісту метанолу.

Таблиця 1.20

Термодинамічні параметри розчинення метиленаміноацетонітрилу в чистих розчинниках при середній температурі

Розчинник	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}G^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$
	кДж/моль		Дж/моль·К
Метанол	25,22	11,58	45,37
Етанол	25,44	13,83	38,62
n-пропанол	26,75	15,08	38,82
n-бутанол	25,63	17,08	28,46
Вода	24,91	15,73	30,53

Таблиця 1.21

Термодинамічні параметри розчинення метиленаміноацетонітрилу в бінарних розчинниках при середній температурі

Вміст розчинника	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}G^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$
	кДж/моль		Дж/моль·К
n-пропанол+метанол			
0,0000	26,75	15,08	38,82
0,2002	25,97	13,89	40,21
0,4001	25,63	13,08	41,73
0,5999	25,43	12,48	43,10
0,8001	25,31	11,99	44,31
1,0000	25,22	11,58	45,37

Вода+метанол			
0,0000	24,91	15,73	30,53
0,2002	25,16	14,19	36,49
0,4001	25,24	13,24	39,92
0,5999	25,02	12,56	41,46
0,8001	25,23	12,02	43,94
1,0000	25,22	11,58	45,37

У чистих та бінарних розчинниках значення  $\Delta_{sol}H^{\circ}$ ,  $\Delta_{sol}S^{\circ}$  та  $\Delta_{sol}G^{\circ}$  були позитивними, що свідчило про те, що процес розчинення був ендотермічним, а сила для процесу розчинення керувала ентропією.

Тими ж дослідниками було проаналізовано поведінку розчинності та проведений термодинамічний аналіз метиленаміноацетонітрилу у бінарних системах розчинників: етанол + вода, етанол + 2-пропанол, етанол + n-бутанол [122]. Розчинність вимірювали тим же лазерним динамічним методом. Величина розчинності збільшувалася з підвищення температури при заданому складі розчинника; розчинність також зростала зі збільшенням вмісту етанолу при заданій температурі.

Таблиця 1.22

Термодинамічні параметри розчинення метиленаміноацетонітрилу в бінарних розчинниках при середній температурі

Вміст розчинника, $\omega$	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}G^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$
	кДж/моль		Дж/моль·К
Етанол( $\omega$ )+вода			
0,0000	24,91	15,73	30,53
0,2002	25,24	15,23	33,31
0,4001	25,38	14,80	35,21
0,6002	25,43	14,44	36,56
0,7999	25,38	14,11	37,47

Етанол( $\omega$ )+вода			
1,0000	25,44	13,83	38,62
Етанол( $\omega$ )+2-пропанол			
0,0000	29,62	15,87	45,71
0,2001	28,08	15,31	42,48
0,3998	27,05	14,84	40,60
0,6000	26,43	14,46	39,82
0,8000	25,86	14,13	39,02
1,0000	25,44	13,83	38,62
Етанол( $\omega$ )+n-бутанол			
0,0000	25,63	17,08	28,46
0,2001	25,51	16,01	31,61
0,3999	25,51	15,26	34,10
0,6001	25,52	14,69	36,02
0,8000	25,42	14,22	37,24
1,000	25,44	13,83	38,62

Для даної сполуки проведено схоже дослідження, за відмінністю систем суміші розчинників. Аналіз термодинамічних параметрів розчинення метиленаміноацетонітрилу було зроблено у бінарних системах розчинників: етанол + метанол, 2-пропанол+метанол, n-бутанол+метанол [123].

Таблиця 1.23

Термодинамічні параметри розчинення метиленаміноацетонітрилу в бінарних розчинниках при середній температурі

Вміст розчинника	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}G^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$
	кДж/моль		Дж/моль·К
Етанол+Метанол			
0,0000	25,44	13,83	38,62
0,2002	25,62	13,18	41,38

Етанол+Метанол			
0,4001	25,29	12,69	41,91
0,6002	25,20	12,26	43,04
0,7999	24,65	11,91	42,36
1,0000	25,22	11,58	45,37
2-пропанол+Метанол			
0,0000	29,62	15,87	45,71
0,2001	27,06	14,25	42,63
0,3998	26,16	13,27	42,86
0,6000	25,69	12,57	43,64
0,8000	25,41	12,03	44,51
1,0000	25,22	11,58	45,37
n-бутанол+Метанол			
0,0000	25,63	17,08	28,46
0,2001	25,35	14,68	35,47
0,3999	25,28	13,49	39,23
0,6001	25,25	12,68	41,81
0,8000	25,23	12,07	43,78
1,000	25,22	11,58	45,37

Розрахункові термодинамічні властивості  $\Delta_{sol}H^{\circ}$ ,  $\Delta_{sol}S^{\circ}$ ,  $\Delta_{sol}G^{\circ}$  показали, що процес розчинення у бінарних розчинниках був ендотермічним та ентропійним.

Ще однією групою російських вчених було проведено термодинамічне дослідження процесів сублімації, розчинення та розподілу протизапального препарату Клоніксину [124]. Розчинність лікарського засобу у розчинниках, що імітують біологічні середовища організму (буфер рН 2,0 та 7,4; 1-октанол; гексан) та коефіцієнти розподілу в системах 1-октанол / буфер (рН 2,0 та 7,4) визначали за допомогою методу струшувальної колби в інтервалі температур 293,15 - 313,15 К. Значення розчинності сполуки в цих розчинниках лежать в інтервалі від  $1,78 \cdot 10^{-4}$

до  $8,01 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Коефіцієнти розподілу ліків в буфері рН 2,0 з 1-октанолом на порядок вище, ніж у буфері рН 7,4. На основі експериментальних даних було обчислено термодинамічні функції розчинення, перенесення та сольвації препарату у вибраних розчинниках.

Таблиця 1.24

Ентальпії розчинення та сольвації для клоніксину в різних розчинниках при 298,15 К. Параметри лінійного рівняння температурної залежності розчинення.

Розчинник	Буфер 2,0	Буфер 7,4	1-октанол	Гексан
a	$0,48 \pm 0,26$	$2,17 \pm 0,13$	$3,69 \pm 0,07$	$7,68 \pm 0,36$
-b	$3628 \pm 80$	$3256 \pm 41$	$2517 \pm 22$	$5458 \pm 110$
R <sup>2</sup>	0,9993	0,9996	0,9999	0,9994
100σ	1,3	1,0	0,4	1,9
$\Delta_{sol}H_m$ , кДж/моль	$30,2 \pm 0,36$	$27,1 \pm 0,3$	$20,9 \pm 0,2$	$45,4 \pm 0,2$
$\Delta_{solv}H_m$ , кДж/моль	-78,2	-81,3	-87,5	-63,0

Схоже дослідження, тією ж групою науковців, було проведено для клотримазолу [125].

Таблиця 1.25

Ентальпії розчинення клотримазолу в різних розчинниках при 298,15 К.

Параметри лінійного рівняння температурної залежності розчинення.

Розчинник	a	-b	R <sup>2</sup>	$\Delta_{sol}H_m$ , кДж/моль
Буфер 2,0	$4,85 \pm 0,16$	$771 \pm 494$	0,9938	$30,9 \pm 1,5$
Буфер 7,4	$4,85 \pm 0,59$	$2330 \pm 179$	0,9912	$43,6 \pm 5,0$
Гексан	$3,51 \pm 0,01$	$367 \pm 4$	0,9998	$27,4 \pm 1,2$
1-октанол	$-2,13 \pm 0,06$	$697 \pm 18$	0,9989	$30,3 \pm 0,7$

В наступній праці [126] науковцями було досліджено розчинність ребаміпіду у дванадцяти розчинниках при різних температурах. У цьому дослідженні розчинність ребаміпіду визначали у чистому метанолі, етанолі, 1-пропанолі, 2-пропанолі, 1-бутанолі, ацетоні, ацетонітрилі, етилацетаті, гліцерині, поліетиленгліколі 400, пропіленгліколі, і воді в діапазоні температур від 288,15 К до 308,15 К за допомогою методу струшування. Молекулярна розчинність ребаміпіду була найвищою у поліетиленгліколі 400, далі пропіленгліколь, етанол та метанол, найнижча у воді. Аналіз за допомогою моделі KAT-LSER виявив, що взаємодії розчинник-розчинена речовина пов'язані з утворенням водневих зв'язків та поляризацією розчинника, що призводить до збільшення розчинності ребаміпіду. На відміну від цього, розчинність ребаміпіду зменшувалась із збільшенням самокогезійної здатності розчинника. На основі результатів підгонки кривої та кореляції, дані експериментальної розчинності ребаміпіду у дванадцяти розчинниках були описані математично за допомогою модифікованої моделі Apelblat. Процес розчинення ребаміпіду у всіх дванадцяти розчинниках був ендотермічним та спонтанним. З даних про розчинність, етанол та метанол були обрані як найбільш підходящі розчинники. Дані експериментальної розчинності та математично корельовані рівняння, оцінені в цій роботі, можуть бути корисними для досліджень процесу кристалізації на кінцевому етапі синтезу ребаміпіду, для очищення ребаміпіду в цілях фармацевтичних застосувань, а також етапів розробки переформулювання та рецептури лікарських форм ребаміпіду .

Таблиця 1.26

Термодинамічні параметри розчинення ребаміпіду в різних розчинниках при  
 $T=298,15\text{ K}$

Розчинник	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}G^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$
	кДж/моль		Дж/моль·К
Метанол	16,96	22,93	-20,05
Етанол	17,54	22,90	-18,01
1-пропанол	21,52	23,31	-5,99
2-пропанол	30,69	24,16	21,91



1-бутанол	24,79	23,47	4,44
Ацетонітрил	36,15	33,46	9,02
Ацетон	25,32	27,64	-7,81
Етилацетат	21,07	31,91	-36,38
Гліцерол	21,72	30,79	-30,44
Поліетиленгліколь	7,86	14,72	-23,01
Пропіленгліколь	13,14	20,60	-25,04
Вода	37,54	34,59	9,92

Термодинамічний аналіз та молекулярно-динамічне моделювання розчинності сахарину у трьох бінарних сумішах розчинників описано в праці групи вчених з Китаю [127]. Рівноважна розчинність сахарину в бінарних сумішах розчинників метанол + ацетонітрил, етанол + ацетонітрил та ізопропанол + ацетонітрил визначалася за допомогою гравіметричного методу в інтервалі температур від 293,15 К до 323,15 К при атмосферному тиску. Інтригуюче те, що розчинність проявляє максимальне значення приблизно в 0,5 моль фракції спиртів у всіх системах розчинників незалежно від температури. Ефект співпраці між взаємодією розчинник-розчинена речовина та взаємодією розчинник-розчинник був виявлений дослідженням молекулярного моделювання, щоб дати пояснення здатності до розчинення сахарину в сумішах розчинників. Крім того, були обчислені термодинамічні властивості розчинення стандартної ентальпії розчинення, вільної енергії Гіббса та ентропії, і результати показують, що процес розчинення сахарину є неспонтанним, ендотермічним та ентропійним.

Стандартні термодинамічні властивості сахарину в сумішах розчинників при  
 $T = 298,15 \text{ K}$

$\omega^*$	$\Delta_{sol}H^\circ$	$\Delta_{sol}G^\circ$	$\Delta_{sol}S^\circ$
	кДж/моль		Дж/моль·К
Метанол + Ацетонітрил			
1	22,84	10,94	38,66
0,9003	21,18	9,966	36,43
0,7995	21,07	9,404	37,90
0,7001	20,46	9,063	37,04
0,6003	20,07	8,905	36,26
0,4998	19,69	8,862	35,18
0,4002	19,31	8,935	33,72
0,2998	18,72	9,136	31,13
0,2003	19,30	9,608	31,49
0,1002	18,46	10,36	26,31
0	20,47	11,62	28,74
Етанол + Ацетонітрил			
1	23,05	11,22	38,44
0,9003	21,50	9,961	37,47
0,7995	20,45	9,212	36,51
0,7001	19,74	8,796	35,54
0,6003	19,23	8,592	34,57
0,4998	19,13	8,534	34,41
0,4002	19,09	8,599	34,06
0,2998	18,79	8,831	32,34
0,2003	19,02	9,305	31,57
0,1002	19,40	10,18	29,94
0	20,48	11,62	28,78

Ізопропанол + Ацетонітрил			
1	30,22	11,55	60,62
0,9003	27,49	10,09	56,52
0,7995	26,09	9,216	54,83
0,7001	24,73	8,719	52,01
0,6003	23,38	8,466	48,44
0,4998	22,36	8,382	45,39
0,4002	21,52	8,444	42,49
0,2998	20,25	8,669	37,63
0,2003	20,14	9,188	35,58
0,1002	20,05	10,10	32,31
0	20,35	11,62	28,38

\*  $\omega$  – вміст спирту (метанол, етанол, ізопропанол) в сумішах розчинників.

#### 1.4. Висновки до літературного огляду

Проаналізувавши літературні джерела можна стверджувати, що дигідропіридини – це сполуки з широкою перспективою у фармацевтичній, медичній та хімічній промисловостях. Однак, їх термодинамічні характеристики майже недосліджені. В більшості публікацій досліджувані речовини лише віддалено нагадують дигідропіримідини.

Даних, наведених в літературі є недостатньо для розрахунку термодинамічних властивостей утворення, розчинення, випаровування та сублімації, а також розрахункових схем, що дозволяють обчислити дані величини за груповими внесками, які, нажаль, є невідомі. Ця проблема вимагає додаткових експериментальних досліджень даного класу сполук.

Тому метою даної роботи є:

- Визначити термодинамічні параметри утворення, розчинення, сублімації та випаровування естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти
- Проаналізувати можливість використання існуючих адитивних схем для розрахунку ентальпій утворення досліджуваного класу сполук
- Визначити параметри розчинення досліджуваних сполук в ряді органічних розчинників.

## РОЗДІЛ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ДОСЛІДЖЕНИХ РЕЧОВИН ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

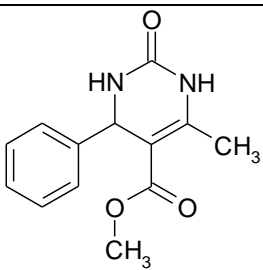
Для отримання надійних термодинамічних характеристик як чистих речовин, так і розчинів надзвичайно важливе значення має чистота вихідних речовин та відсутність систематичних похибок при проведенні досліджень. Тому чистота досліджених речовин та надійність експериментальних методів відіграє важливу роль при визначенні термодинамічних властивостей досліджених речовин.

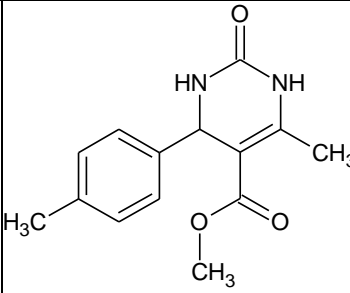
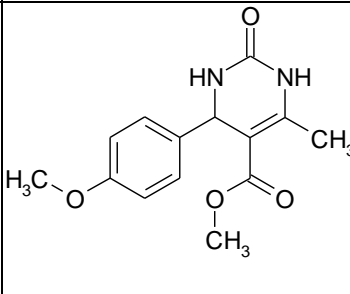
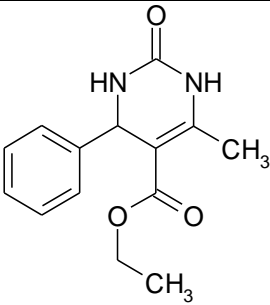
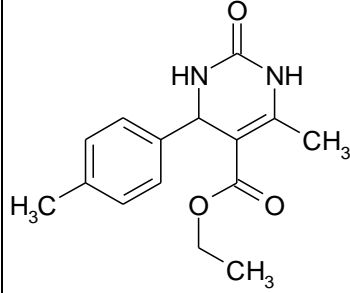
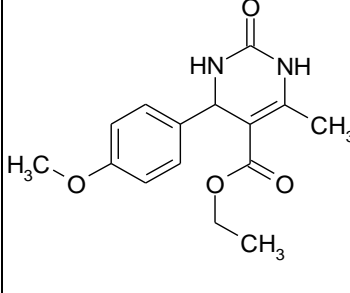
#### 2.1. Досліджені речовини

Для термохімічних досліджень було синтезовано сім раніше недосліджених речовин, структурні формули та назви яких наведені в таблиці нижче. Синтез був проведений на кафедрі органічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, д.х.н., доц. Матійчуком С.В.

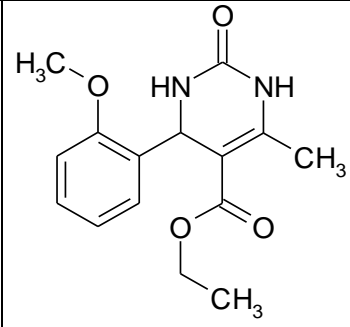
Таблиця 2.1

#### Досліджені речовини

№	Структурна формула речовини	Молекулярна маса, г/моль	Темп. плавлення речовини $T_{пл}, K^*$	Назва речовини
1		246,26	487,7±1,0	Метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат

2		260,29	487,1±1,2	Метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)- 2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат
3		276,29	473,5±1,1	Метил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат
4		260,29	480,6±1,1	Етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат
5		274,32	494,4±1,0	Етил 6-метил-4-(4-метилфеніл)- 2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат
6		290,32	481,3±1,1	Етил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат

Продовження таблиці 2.1

7		290,32	534,4±1,8	Етил 4-(2-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат
---	---	--------	-----------	--

\*  $T_{пл}, K$  – температура плавлення, визначена експериментально дериватографічним аналізом в розділі 3 (табл. 3.3).

### 2.1.1. Синтез досліджених сполук

Синтез досліджених сполук проводився з використанням реакції Біджинеллі. Це хімічна реакція циклоконденсації певного аміду, ацетооцтового естеру в присутності хлоридної кислоти з наступним утворенням заміщеного 1,2,3,4-тетрагідропіримідину (рис. 2.1). Реакцію проводять при нагріванні в абсолютному спирті.

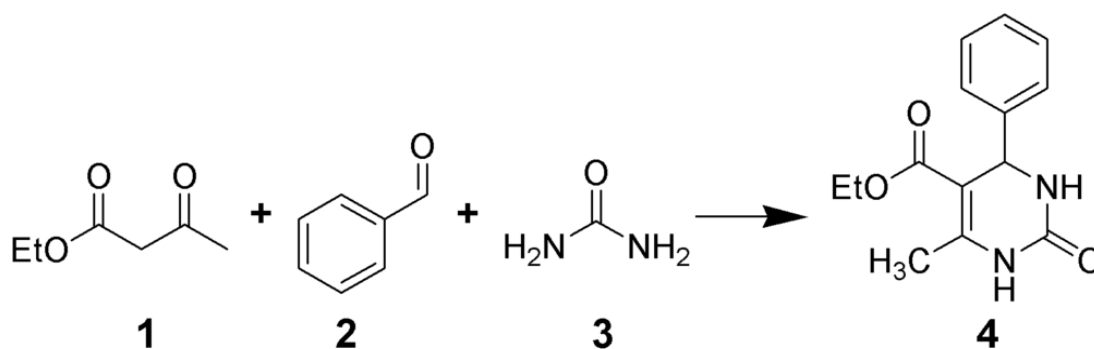


Рис. 2.1. Схема синтезу дослідженої речовини

Синтез естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти: у реакційну колбу ємністю 100 мл поміщали 0,05 моля відповідного ароматичного альдегіду, 3,0 г (0,05 моля) сечовини, 0,075 моля метилового або етилового естеру ацетооцтової кислоти, 20 мл етанолу та чотири краплі концентрованої соляної кислоти. Суміш кип'ятили протягом 3 год, після чого охолоджували до 273 K та залишали кристалізуватися. Осад, що утворився,

фільтрували та двічі перекристалізували з етанолу. Характеристики синтезованих речовин збігалися з літературними даними [18].

### 2.1.2. Ідентифікація досліджених сполук

Ідентифікацію досліджених сполук здійснювали за результатами ЯМР спектроскопії. Спектри ЯМР записували на приладі Varian 400 (400 МГц), розчинник ДМСО- $D_6$ . Хімічні зміщення ( $\delta$ , м.ч.) наведено стосовно сигналу ДМСО (2.50 м.ч.). Інтегральні інтенсивності були встановлені з використанням інтеграційного програмного забезпечення з точністю до 1%. Температура під час вимірювань підтримувалася постійною з точністю  $\pm 0,2$  К за допомогою температурного компенсатора BVT-3000. Дані спектрів  $^1\text{H}$  NMR, наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР досліджених сполук

Сполука	Хімічні зміщення
I	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, DMSO) $\delta$ : 2,25(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3,53(s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 5,14(s, 1H, CH); 7,20-7,35 (m, 5H, Ph); 7,75 (s, 1H, NH); 9,22 (s, 1H, NH).
II	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, DMSO) $\delta$ : 2,21 (s, 6H, CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 3,48 (s, 3H, CH <sub>3</sub> O); 5,06 (s, 1H, CH); 7,06 (s, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7,65 (s, 1H, NH); 9,13 (s, 1H, NH).
III	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, DMSO) $\delta$ : 2,20 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3,48 (s, 3H, CH <sub>3</sub> O); 3,68 (s, 3H CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 5,05 (s, 1H, CH); 6,82 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7,09 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7,64 (s, 1H, NH); 9,13 (s, 1H, NH).
IV	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, DMSO) $\delta$ : 1,09 (t, $J = 8,0$ , 3H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ); 2,25 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 3,97 (k, $J = 8,0$ 2H, CH <sub>2</sub> ); 5,14 (s, 1H, CH); 7,20–7,36 (m, 5H, Ph); 7,74 (s, 1H, NH); 9,19 (s, 1H, NH).



V	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, DMSO) $\delta$ : 1,05 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,21 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); 2,20 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); 3,95 – 3,90 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 5,06 (s, 1H, CH); 7,07 (s, 4H $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,63 (s, 1H, NH); 9,10 (s, 1H, NH).
VI	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, DMSO) $\delta$ : 1,06 (t, $J = 6,9$ Hz, 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,20 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); 3,68 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4,01 – 3,85 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 5,04 (s, 1H, CH); 6,82 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,09 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,61 (s, 1H, NH); 9,09 (s, 1H, NH).
VII	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, DMSO) $\delta$ : 0,98 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,23 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ); 3,75 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ); 3,92 – 3,84 (m, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 5,45 (s, 1H, CH); 6,83 (d, $J = 6,8$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 6,94 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,00 (d, $J = 5,9$ Hz, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,27 – 7,14 (m, 2H, NH + $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 9,06 (s, 1H, NH).

Чистоту речовини, визначали хроматографічно з використанням Agilent 1100 HPLC, обладнаному діодною матрицею та мас селективним детектором на колоні Zorbax SB-C18, 4.6 mm  $\times$  15 mm, елюент А ацетонітрил-вода з 0,1% TFA. Чистота речовин становить не менше 99,9 %.

## 2.2. Калориметричний метод

Ентальпії згорання визначали методом калориметрії спалювання. Калориметричний метод спалювання дозволяє експериментально одержати енергії згорання речовин. За даними енергій згорання розраховані ентальпії згорання та ентальпії утворення цих сполук в твердому стані. Даний метод передбачає використання бомбових калориметрів, де реакція згорання проходить в герметичній ємності – калориметричній бомбі, за сталого об'єму та під тиском. За допомогою бомбової калориметрії можна встановити зміну енергії в ході процесу

згорання  $\Delta U$ , яку, шляхом певних розрахунків приводять до стандартних умов  $\Delta_c U^\circ$ , після чого визначають стандартну молярну ентальпію реакції згорання  $\Delta_c H^\circ$ .

Даний метод дослідження є прямим оскільки він передбачає безпосереднє визначення теплового ефекту процесу згорання.

### 2.2.1. Опис калориметричної установки

Усі дослідження з визначення ентальпій згорання були проведені на серійному калориметрі В-08-МА, що має ізотермічну оболонку. Калориметрична установка складається з блоку реєстрації та самого калориметра. Загальна схема калориметра зображена на рисунку 2.3.

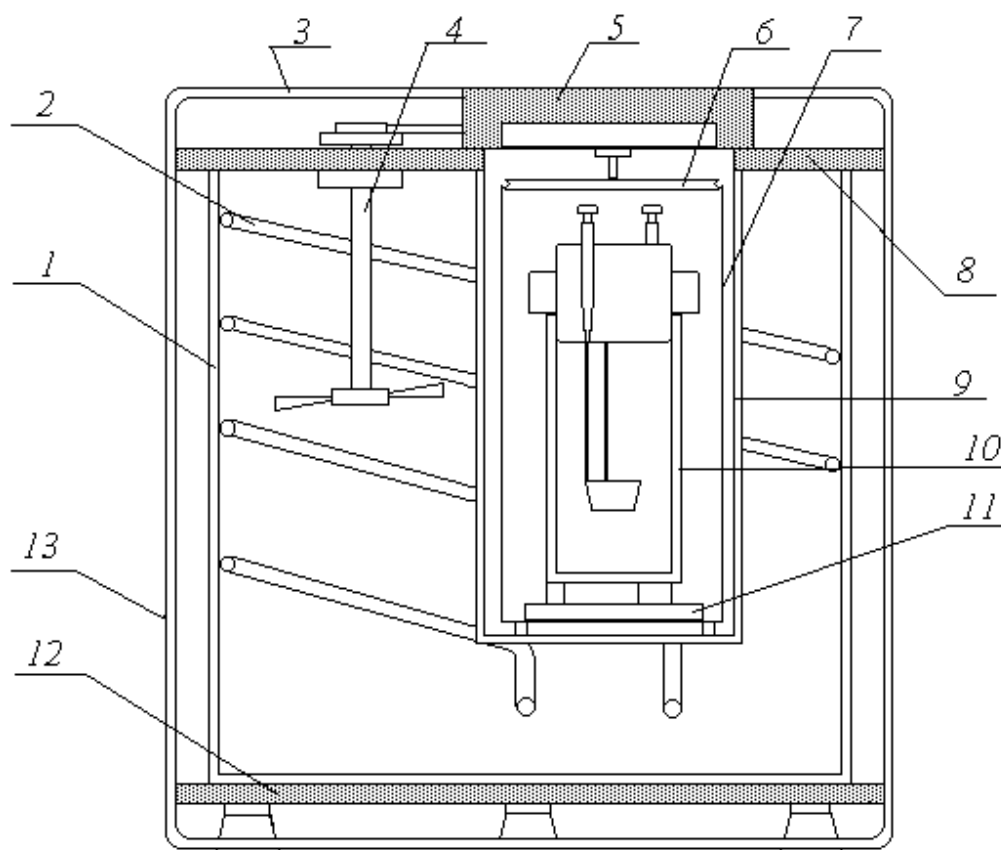


Рис. 2.3. Схема калориметра спалювання В-08-МА

На рисунку під номером 1 позначена оболонка калориметра яка представляє собою тонкостінний латунний циліндричний бак, з внутрішньої сторони якого розташований змійовик 2, що служить для подачі води (при необхідності охолодження системи). Всередині оболонки знаходиться гніздо 9 для калориметричної ємності 7, яке також виготовлене із латуні. В оболонці також

знаходиться мішалка 4, за допомогою якої здійснюється перемішування води. Термостатування приладу здійснюється за допомогою контактної термометра та нагрівача, які з'єднані в електричну схему в блоці управління калориметра. Процес термостатування відбувається автоматично з точністю до  $\pm 0,002$  К. Візуальний контроль температури відбувається з використанням термометра Бекмана (точність  $\pm 0,01$ К). На верхній текстолітовій плиті 8 закріплені корпус, гніздо та мішалка. На несучу текстолітова плиту 12 спирається нижня частина оболонки калориметра. Зовні оболонку калориметра вкриває кожух 13, а зверху металева термоізоляційна кришка 3. Гніздо 9 закривається кришкою 5 калориметричної ємності 7. Ця ємність, товщиною 1 мм, виготовлена із латуні, зовнішня поверхня якої полірована. Всередині ємності вмонтовані електричний нагрівач і мішалка, а також спеціальна металічна опора 11, на яку встановлюється калориметрична бомба 10.

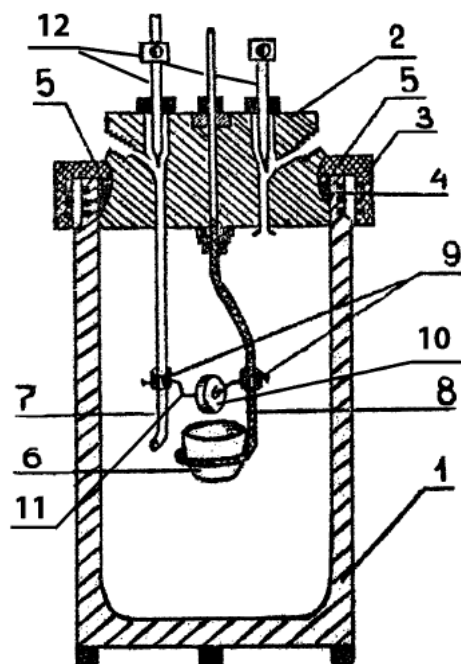


Рис.2.4 Схема калориметричної бомби

Первинні елементи перетворення будь-яких змін температури є платинові термометри опору, які розташовані в калориметрі. Вони утворюють плече мосту постійного струму вимірювального блоку. Інші плечі мосту складаються із резисторів, які знаходяться в капсулі, що перебуває в термостатованій водній оболонці калориметра для уникнення похибок під час вимірювання. При зміні

температури опір датчиків також змінюється. Цей сигнал поступає на вимірювальний блок, де посилюється та реєструється цифровим вольтметром з точністю  $1 \cdot 10^{-4}$  В ( $1 \cdot 10^{-4}$  К).

Центральним вузлом калориметра є калориметрична самоущільнююча бомба (рис 2.4). В бомбі проходить досліджувана реакція і виділяється енергія, яку вимірюють. Калориметрична бомба складається із корпусу 1, кришки 2, накидної гайки 3, гумової прокладки 4, металевого кільця 5, платинової чашки 6, трубки 7, стержня електроду 8, ковзаючих втулок 9, досліджуваної речовини у вигляді таблетки 10, бавовняної нитки 11 і гвинтів для впуску та випуску кисню 12. Гумова прокладка в бомбі служить для герметизації між корпусом та кришкою. Ковзаючі втулки стримують ніхромову дротину 9, а бавовняна нитка слугує для запалювання таблетки. Завершальна герметизація та ущільнення відбувається за рахунок наповнення киснем бомби під високим тиском. Блок реєстрації складається із трьох елементів, а саме: стабілізатора напруги, цифрового вольтметра, вимірювального блоку.

### 2.2.2. Методика проведення досліду

Перед початком досліду калориметр нагрівають до температури оболонки, а саме 299,55 К. Таке значення температури в приладі підтримується в подальшому автоматично.

Наважку досліджуваної речовини, що приблизно становить 0,3г спресовують за допомогою ручного пресу в сталевому циліндрі у таблетки. Бавовняну нитку, приблизно 6-7 см, також зважують та обв'язують нею спресовану таблетку. Зважують пустий платиновий тигель, в який потім поміщають обв'язану ниткою таблетку. Уже зважений тигель із зразком розташовують у калориметричну бомбу. На електродах закріплюють ніхромову дротину, до якої потім прив'язують бавовняну нитку з досліджуваною речовиною у вигляді таблетки та платинову чашку. Після цього бомбу закривають кришкою та під'єднують до системи подачі кисню. Спершу бомбу продувають протягом 10 хвилин очищеним киснем, а потім заповнюють бомбу до тиску  $32,0 \cdot 10^5$  Па. Перевіривши бомбу на герметичність, до

неї під єднають провідники для запалювання нитки, а від неї і таблетки, встановлюють її в калориметричну ємність з дистильованою водою. Після завантаження ємність зважують на вагах ЛВТ-10 з точністю  $\pm 0,001$  г. Маса заповненої калориметричної ємності дотримується постійною у кожному наступному досліді, що забезпечує стабільне значення теплоємності калориметричної системи. Калориметричну ємність після зважування встановлюють у гніздо. Калориметр закривають кришкою та через отвори в кришці встановлюють термометри опору.

Для уникнення конденсації пари води на внутрішніх стінках оболонки температуру в ній підтримують на 0,5-1,0 К вищою від температури ємності протягом всього досліді.

Температура в калориметричній ємності підтримують рівною 298,15 К за допомогою нагрівачів. Дослід починають після того як встановлюється температурна рівновага в калориметрі.

Дослід можна поділити на три періоди: початковий, головний та кінцевий. Запис температури під час досліді здійснюється кожних 30 секунд. Так в початковому періоді є 20 відліків температури, а в головному – 40. Головний період починається із моменту запалювання зразка, але лише за умови, що хід початкового періоду є стабільним. Після встановлення сталого температурного ходу, тобто повного розподілу тепла, починається кінцевий період досліді. Кінцевий період містить 30 відліків температури. Його початок – це останній відлік головного періоду.

Після завершення досліді з бомби видували усі газоподібні продукти згорання, які проходили через систему поглинаючих трубок. Спершу продукти згорання, які містилися в бомбі пропускали через трубки, а після того додатково продували за схемою що зображена на рисунку 2.5: осушували мідну трубу заповнену ангідридом 2 шляхом пропускання через неї кисню з балону 1. Після цього кисень потрапляє калориметричну бомбу 4 під тиском. Для надійності та повноти витіснення усіх продуктів згорання бомбу продували киснем протягом 2-2,5 годин. Суміш газів з калориметричної бомби поступово потрапляла в

адсорбційні трубки 5: перша потрібна для вловлювання води, яка не сконденсувалась після реакції горіння, друга трубка вловлювала вуглекислий газ, третя трубка є контрольною, оскільки вона дає можливість перевірити чи увесь вуглекислий газ був поглинутий попередньою робочою трубкою, остання четверта трубка з'єднана із водним манометром 6, що забезпечує герметичність даної системи від вологи з манометра та вуглекислого газу з повітря. За положенням водного стовпа у манометрі підтримували тиск кисню при продуванні цілої системи.

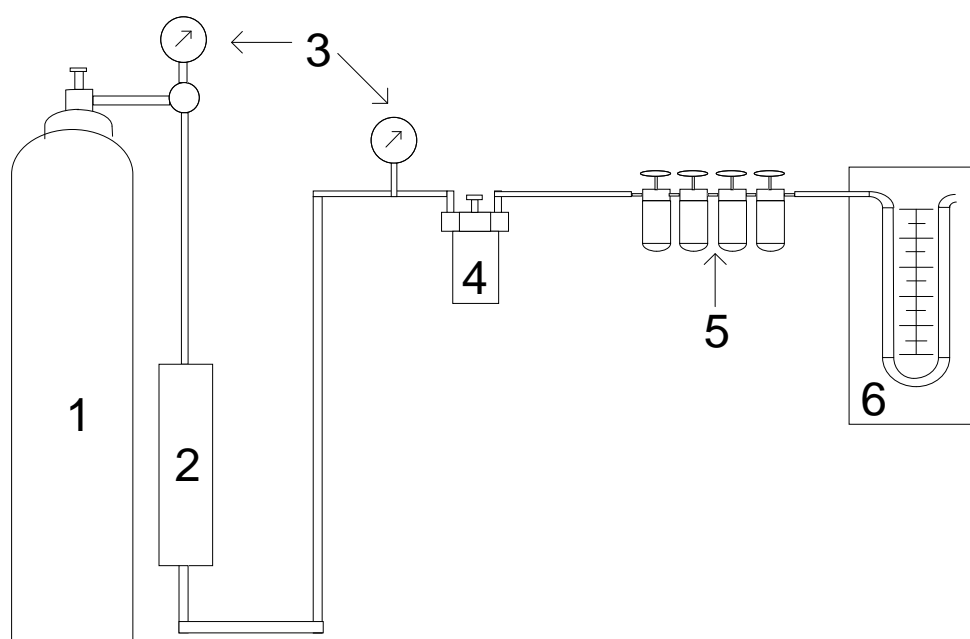


Рис. 2.5 Схематичне зображення проведення газового аналізу

Важливою умовою максимальної відтворюваності результатів значення ентальпії згорання сполук – забезпечення однозначності стану досліджених сполук до початку та наприкінці досліду. Однозначність речовини на початку досліду забезпечується герметизацією та аналізом ступеня індивідуальності речовин. Однозначність в кінці досліду означає повне згорання досліджуваної сполуки в калориметричній бомбі.

Для того аби досягти повного згорання досліджуваної речовини та уникнути її розпоршування, зразки перед дослідом спресовували у таблетку. Такого роду підготовка речовини до досліду забезпечує повноту згорання в межах 99,5-99,9 %.

Підпал таблетки здійснювався за допомогою електричного розряду, який розжарював ніхромову дротину, що приводило до запалювання прив'язаної до неї бавовняної нитки. Тиск кисню в бомбі на початку досліду для всіх досліджених сполук становив  $32,0 \cdot 10^5$  Па. Після згорання зразка в платиновій чашці залишалась невелика кількість сажі, однак це, обов'язково враховувалось під час розрахунку ентальпій згорання.

### 2.2.3. Розрахунок дійсного зростання температури

Дійсне зростання температури – величина, яка розраховується як сума величин приросту температури в досліді та поправки на теплообмін калориметричної установки з навколишнім середовищем.

Приріст температури під час досліду можна записати у вигляді рівняння:

$$\Delta\tau = \tau_2' - \tau_1'' \quad (2.1)$$

Де  $\tau_1'$  і  $\tau_1''$  – початок і кінець початкового періоду;  $\tau_2'$  і  $\tau_2''$  – початок та кінець кінцевого періоду.

За формулою Реньйо-Пфаундлера можна порахувати поправку на теплообмін калориметричної установки з навколишнім середовищем [128].

$$\varepsilon = K \left[ \sum_{i=1}^{n=1} \tau_i + \frac{\tau_1'' + \tau_2'}{2} - n\Theta_1 \right] + n\gamma_1 \quad (2.2)$$

де  $K$  – константа охолодження установки, яка розраховується за формулою:

$$K = \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\Theta_2 - \Theta_1} \quad (2.3)$$

де  $\gamma_1$ , і  $\gamma_2$  – середня величина температурного ходу за 30 с у початковому та кінцевому періодах, які в свою чергу розраховуються наступним чином:

$$\gamma_1 = \frac{\tau_1'' - \tau_1'}{n_1} \quad ; \quad \gamma_2 = \frac{\tau_2'' - \tau_2'}{n_2} \quad (2.4)$$

$n_1$  та  $n_2$  – число відрахунків у початковому, головному та кінцевому періодах;

$\sum \tau_i$  – сума значень температур в головному періоді, без врахування першого та останнього значень;

$\Theta_1$  і  $\Theta_2$  – середні значення температур в початковому та кінцевому періодах:

$$\Theta_1 = \frac{\tau_1' + \tau_1''}{2} \quad ; \quad \Theta_2 = \frac{\tau_2' + \tau_2''}{2} \quad (2.5)$$

Отже, дійсне зростання температури досліду можна знайти за формулою:

$$\Delta T = \Delta \tau' + \delta \quad (2.6)$$

#### 2.2.4. Визначення енергетичного еквіваленту калориметричної установки

Визначення енергетичного еквіваленту калориметричної установки здійснювали за допомогою спалювання еталонного зразка бензойної кислоти [129]. Паспортні дані бензойної кислоти: марка К-1, вміст основного компонента сягає 99,995±% мол.; енергія згорання становить -26434,4±0,6 Дж/г [130]. Даний зразок виготовлений в ВНДІ метрології, що у м. Санкт-Петербург.

Еталонну бензойну кислоту спресовували у таблетку в пресформі з нержавіючої сталі за допомогою ручного пресу. Приблизна маса таблетки становила 0,2 г, яку спалювали в калориметричній бомбі об'ємом 0,325 дм<sup>3</sup>, тиск кисню в якій становив 32,0·10<sup>5</sup> Па. Процес запалювання таблетки здійснювали за допомогою бавовняної нитки, енергія згорання якої рівна 16704,2 Дж/г [131]. Перед спалюванням зразка в бомбу вносили воду масою 1 г. Спалювання зразка проводили при температурі 298,15 К. Для врахування деяких відмінностей в умовах згорання бензойної кислоти від досліджених сполук, енергії згорання еталону множили на фактор Джесупа f [128]:

$$f = 1 + 10^{-6} (P - 2,941955 \cdot 10^6) + 42(m_{\text{бк}}/V - 3)30(m_{\text{в}}/V - 3) - 45(T - 298,15) \quad (2.7)$$

де P – тиск кисню в бомбі на початку досліду, Па;

$m_{\text{бк}}$ ,  $m_{\text{в}}$  – маси таблетованої бензойної кислоти та води, що внесена в бомбу, г;

V – об'єм калориметричної бомби, дм<sup>3</sup>;

T – температура на початку досліду, К.



Після проведення досліду енергія згорання еталонної бензойної кислоти була рівною 10348,3 Дж/г. В бомбі утворюється деяка кількість нітратної кислоти, яку визначали за допомогою титрування розчину 0,1Н розчином калій гідроксиду, енергія утворення якої становила 59,0 кДж/моль [132]. По завершенні досліду в платиновій чашці залишається невелика кількість сажі, масу якої знаходять за різницею мас платинової чашки до і після досліду; при спалюванні сажі виділяється теплота 32,8 кДж/г [128].

Енергетичний еквівалент калориметричної установки можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$W = \frac{(-U_{б.к.}) \times m_{б.к.} + q_n + q_{HNO_3} - q_c}{\Delta \tau} \quad (2.8)$$

де  $q_n$ ,  $q_{HNO_3}$ ,  $q_c$  – енергія, що виділяється при згоранні нитки, утворенні нітратної кислоти, спалюванні сажі, Дж;

$m_{б.к.}$  – маса бензойної кислоти, що згоріла;

$\Delta \tau$  – істинний підйом температури досліду;

$-U_{б.к.}$  – зміна внутрішньої енергії при згоранні бензойної кислоти.

Результати визначення енергетичного еквіваленту калориметричної установки наведені у додатку Б.

#### 2.2.5. Встановлення кількості речовини, що згоріла під час досліду

Встановити кількість речовини, яка згоріла під час експерименту можна за допомогою кількості вуглекислого газу в газоподібних продуктах згорання досліджуваної речовини. Даний метод базується на використанні поглинальних адсорбційних трубок зображених на рисунку 2.6. Даний метод та методика заповнення трубок описані Е.Россіні [132].

Масу вуглекислого газу визначали за збільшенням маси адсорбційної трубки. Трубки зважували на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю  $2 \cdot 10^{-4}$  г. В якості противаги використовували схожу за масою та формою герметичну трубку. Визначення маси адсорбційної трубки у вакуумі зменшує поправку на "пливучість" і мінімізує використання різноважок.

Газовий аналіз приблизно тривав 3-3,5 години. Протягом цього часу змінювалися температура та зовнішній тиск. Об'єм аскариду в трубці при поглинанні 1 г вуглекислого газу збільшується на 0,45 см<sup>3</sup> [133], внаслідок чого у контрольній трубці зменшується кількість кисню у вільному об'ємі. Усі ці фактори були враховані при встановленні маси адсорбованого у вакуумі вуглекислого газу, яку обраховували за формулою:

$$m_{CO_2} = \Delta m(1 + 0,45d_{к2}) + (V_{p1}d_{нов1} - V_{p2}d_{нов2}) + (V_{вн1}d_{к1} - V_{вн2}d_{к2}) + (d_{нов2} - d_{нов1})(V_{прот} - V_{погл}) \quad (2.9)$$

де  $\Delta m$  – різниця мас трубок до і після поглинання CO<sub>2</sub> адсорбентом, г;

$d_{к1}, d_{к2}$  – густини кисню до і після дослідів, г/см<sup>3</sup>;

$V_{p1}, V_{p2}$  – об'єми трубок при їх зважуванні до і після поглинання CO<sub>2</sub>, см<sup>3</sup>;

$V_{вн1}, V_{вн2}$  – внутрішні вільні об'єми в трубці до і після поглинання CO<sub>2</sub>, см<sup>3</sup>;

$V_{прот}, V_{погл}$  – зовнішні об'єми протизважної і поглинальної трубок, см<sup>3</sup>.

Для рівняння 2.9 були прийняті деякі спрощення, у зв'язку із точністю зважування поглинальних трубок. Таким чином, різницю  $(V_{вн1}d_{к1} - V_{вн2}d_{к2})$  можна прийняти у вигляді  $V_{вн1} = V_{вн2}$ , оскільки можна знехтувати зміною об'єму кисню в трубці. Це спрощення, навіть у випадку сильних змін зовнішніх умов ( $\Delta T = 5K$ ,  $\Delta P = 4 \cdot 10^3 Pa$ ), не може призвести до більшої помилки ніж  $9 \cdot 10^{-5}$  г. Виразом в рівнянні  $(d_{нов2} - d_{нов1})(V_{прот} - V_{погл})$  також можна знехтувати, оскільки зміна густини повітря не перевищує  $1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>, а різниця зовнішніх об'ємів поглинальної та протизважної трубок сягає лише 1-2 см<sup>3</sup>. Значення  $d_k$  і  $d_{нов}$  розраховуємо за рівнянням ідеального газу:

$$d = \frac{MP}{RT} \quad (2.10)$$

Після врахування густин матеріалів різноважок отримуємо наступне рівняння:

$$m_{CO_2} = 1,00006\Delta m + 0,000052(m_{різн1}P_1/T_1 - m_{різн2}P_2/T_2) + 0,025666(P_1T_1 - P_2T_2) \quad (2.11)$$

До системи поглинальних трубок була під'єднана також і індикаторна, яка контролювала наявність монооксиду карбону. Чутливість визначення CO

становить  $1 \cdot 10^{-6}$  г, що є меншим за чутливість методу газового аналізу  $1 \cdot 10^{-4}$  г, тому масу монооксиду вуглецю в розрахунках не враховували.

Масу, утвореного при згоранні досліджуваної речовини, карбон діоксиду обчислювали за формулою:

$$m = m_{CO_2} - 1,6284m_n + 3,6600m_c \quad (2.12)$$

де  $m_n, m_c$  – маса нитки та сажі відповідно, (г);

1,6284; 3,66 – коефіцієнти, які показують кількість  $CO_2$ , який утворився при згоранні 1г бавовняної нитки та сажі відповідно, (г).

Для повноти витіснення  $CO_2$ , калориметричну бомбу продували киснем протягом двох годин через адсорбційні трубки. Це дало можливість уникнути втрат вуглекислого газу впродовж газового аналізу в межах чутливості даного методу.

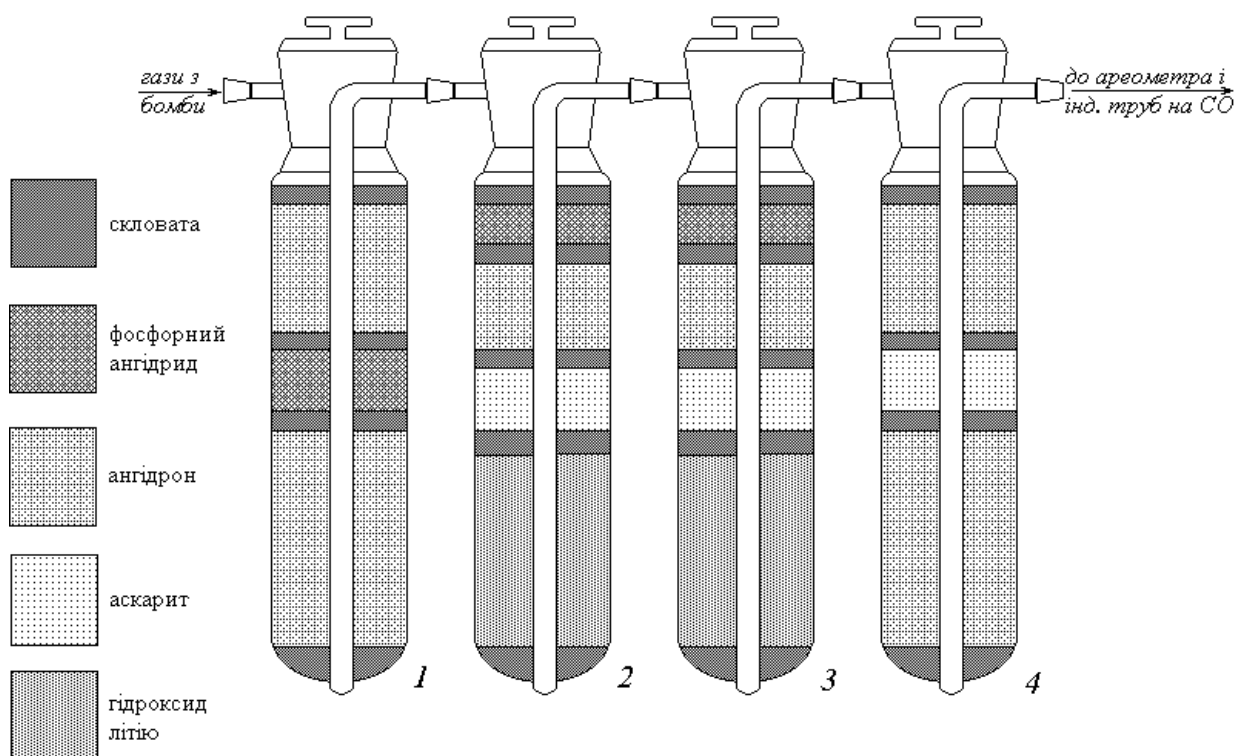


Рис. 2.6 Схема адсорбційних трубок для проведення газового аналізу:  
 1– поглинальна трубка для води; 2– поглинальна трубка для поглинання карбон діоксиду; 3– контрольна трубка; 4– захисна трубка.

Правильність та надійність проведеного газового аналізу підтверджена за рахунок серії проведених дослідів спалювання зразків еталонної бензойної та адепінової кислот (табл. Б1, Б2). Одержана експериментально маса карбон діоксиду, з точністю  $\pm 0,02\%$ , співпала з результатом, отриманим шляхом розранку за стехіометричним рівнянням згорання бензойної кислоти.

### 2.3. Термогравіметричний метод

До найбільш широко використовуваних термічних методів аналізу належать диференційно-термічний метод (ДТ) та термогравіметричний (ТГ).

Термогравіметричний метод (ТГ) - це один із методів термічного аналізу, який ґрунтується на фіксації зміни маси досліджуваного зразка відповідно до зміни температури. Даний метод дає можливість оцінити механізм розкладу досліджуваної речовини та її термічну стабільність.

В основі диференційно-термічного методу аналізу лежить порівняння термічних властивостей еталону – термічноінертної речовини та досліджуваного зразка. Параметр який реєструє прилад - це зміна температури, яка відбувається під час нагрівання зразка зі сталою швидкістю. Вона може бути представлена у вигляді функції температури еталону, зразка або нагрівача. Показником різниці температур еталонного та досліджуваного зразків є амплітуда відхилення від нульової лінії що показує інтенсивність термічного процесу. Диференційна крива та нульова лінія обмежують площу піку, який відповідає величині теплового ефекту та оберненопропорційно значенню теплопровідності досліджуваного зразка. Для одночасного визначення теплових ефектів та термічної стабільності досліджених речовин використовують дериватографічний метод, який поєднує у собі термогравіметричний та диференційно-термічний методи аналізу.

#### 2.3.1. Опис дериватографічної установки

Аналіз досліджених тетрагідропіримідинів здійснювали на дериватографі «Q – 1500 D» системи Paulik-Paulik-Erday [134]. Схема приладу зображена на рис. 2.7.

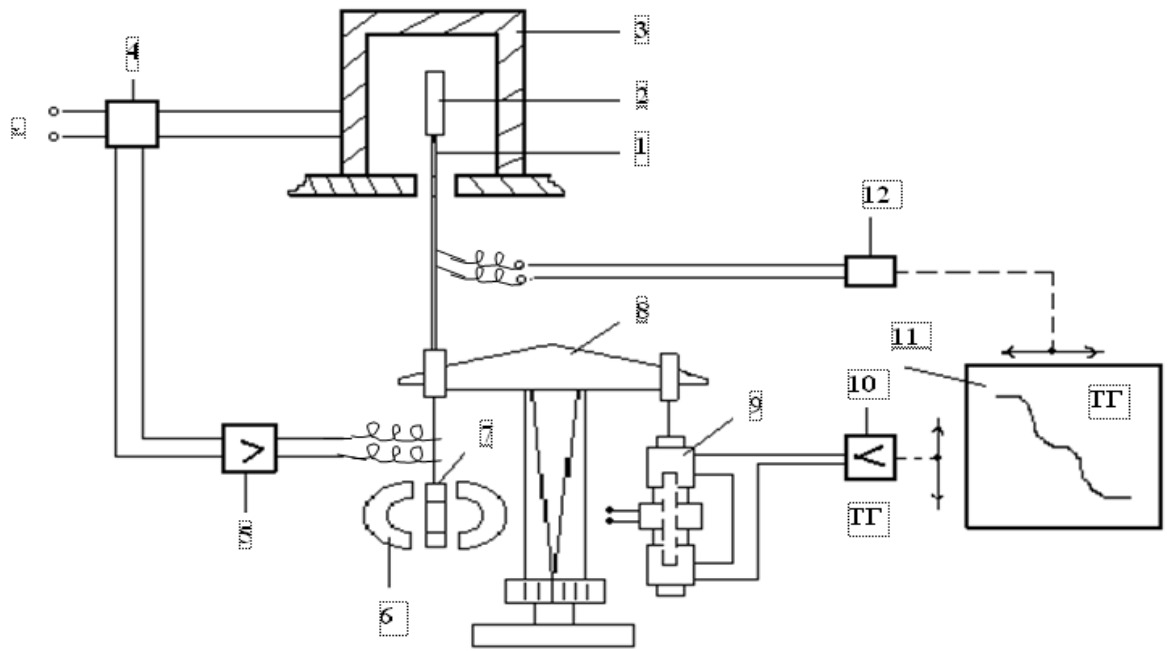


Рис. 2.7 Сема дериватографічної установки

Досліджений зразок поміщали у кварцовий або платиновий тигель 2, який встановлений на плечі керамічної трубки тримача 1. В середині цієї трубки знаходяться гілки диференційної комбінованої термопари. Еталонна речовина в такому ж тиглі знаходиться на іншому плечі керамічної трубки 1. Сама трубка 1 прикріплена до коромисла аналітичних ваг 8. Сигнал від термопари подається на реєструючий пристрій 11. Нагрів зразків здійснюється за допомогою печі 3 та підтримується за допомогою регулятора 4. До плеча ваг 8 прикріплена котушка індуктивності 7, яка зі зміною маси починає рухатись в магнітному полі постійних магнітів 6. Швидкість зміни маси пропорційна напрузі, що індукується в котушці 7. Цей струм реєструється та записується у вигляді диференційної кривої, яка показує зміну маси досліджуваної речовини. Разом з тим, записується термогравіметрична крива, тобто крива втрати маси. За допомогою термопари, яка розташована безпосередньо біля зразка записується крива нагрівання (Т).

На термогравіметричний метод може впливати ряд факторів, які впливають на відтворюваність та точність результатів проведеного експерименту. На характер термогравіметричної кривої можуть впливати дві групи факторів [135]: 1) фактори які стосуються безпосередньо зразка: а) теплопровідність зразка, б)

теплота реакції, в) маса зразка, а також розчинність газів в ньому, які виділяються при нагріванні; 2) фактори пов'язані із термовагами: а) чутливість записуючого приладу, б) форма тримача зразка, в) атмосфера в пічці, г) швидкість нагріву пічки.

Перед проведенням досліджень на дериватографі «Q – 1500 D» системи Paulik-Paulik-Erday необхідним є попередня калібровка приладу.

Особливість даної установки полягає в тому, що температура, яка фіксується термопарою дещо відрізняється від дійсної температури зразка. Саме тому є потреба у кореляції температури, яку реєструє прилад та істинної температури досліджуваної речовини. Для того аби провести таку кореляцію та відкалібрувати прилад використовують чисті речовини, для яких відомі температури плавлення ( $T_{fus}$ ). В результаті проведених досліджень одержали лінійне рівняння:

$$T_{fus} \text{ (K)} = 1,063 \cdot T_{start.fus} \text{ (}^{\circ}\text{C)} + 277,546 \quad (2.13)$$

де  $T_{start.fus}$  – температура, яка відповідає початку плавлення зразка.

Рівняння 2.13 використовували в подальшому для розрахунку температур плавлення ( $T_{fus}$ , K) досліджених речовин.

#### 2.4. Методика термодинамічних досліджень розчинності сполук

Досліджені речовини широко використовують у фармацевтичній промисловості, де велика кількість хімічних реакцій проводиться в середовищі розчинника. Саме тому, для прогнозування реакційної поведінки речовини у розчині, а також оптимізації процесів очищення та розділення, є важливим дослідити термодинамічні параметри даних речовин у ряді обраних розчинників.

Гравіметричний метод визначення розчинності досліджених речовин в органічних розчинниках.

Перед початком експерименту досліджену речовину заливали розчинником та витримували при кімнатній температурі протягом двох діб. Процес розчинення відбувався в тригорлій колбі, яка оснащена термометром та мішалкою. Постійність температури досліду ( $\pm 0,1^{\circ}$ ) підтримували за допомогою водяного

термостата ТБ-110. Швидкість перемішування в колбі була мінімальною (50 об/хв), що підтримувало тверду фазу в завислому стані. Розчинення при перемішуванні тривало протягом 45 хв. У випадку, коли в процесі розчинення утворювалася суспензія, відбір проб здійснювали після повного осадження.

Досліди проводили в режимі підвищення та пониження температури для підтвердження встановлення рівноваги. Досягнення стану близького до рівноважного свідчила відсутність на кривій температурної залежності петлі гістерезису. Масу насиченого розчину розраховували за різницею маси бюкса до відбору проби та після. Зважування здійснювали на вагах ВЛР-200 з точністю  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  г. Після чого бюкси поміщали в сушильну шафу, де випаровувався розчинник при температурі 323-333 К до сталої маси. За різницею маси бюкса із сухою речовиною та до відбору проби розраховували масу сухого залишку.

Схема термостата зображена на рис. 2.2.

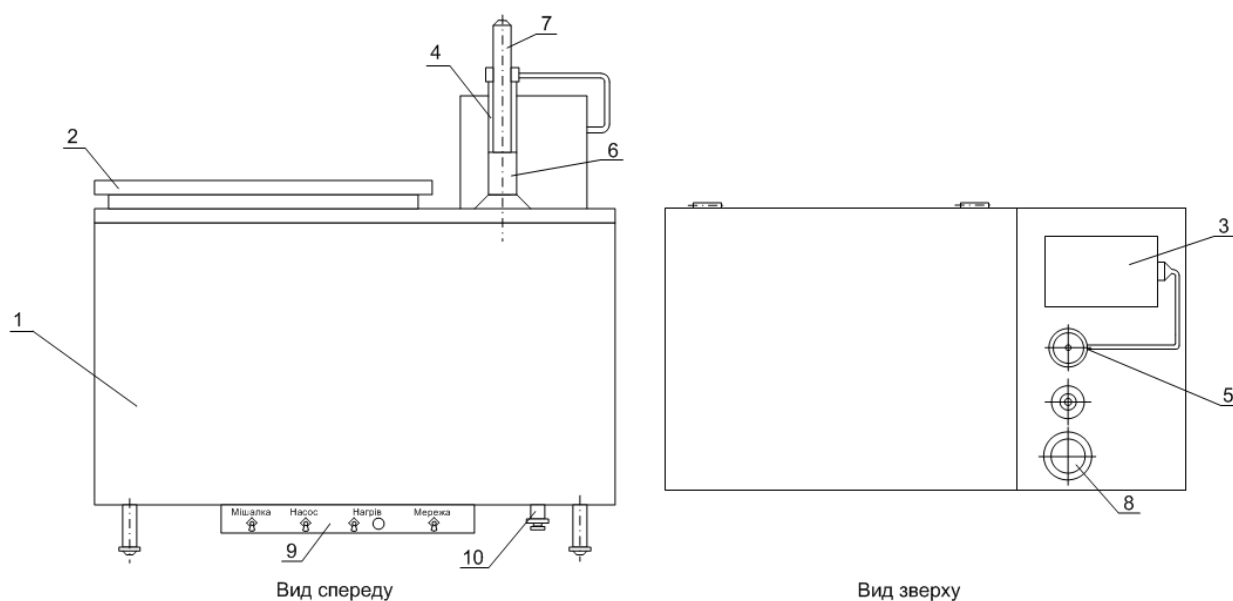


Рис. 2.8 Схема термостата ТБ-110

Простір між внутрішнім баком та корпусом термостата 1 заповнений теплоізоляційним матеріалом. В баку встановлені електронагрівники, які закриті кришкою 2. На верхній частині термостата знаходяться: насос для перемішування рідини, що термостатується 3, кожух 4 для контактного термометра 5, втулка 6 для контрольного термометра 7, пробка, що закриває отвір заливу термостатичної

рідини 8. В нижній частині корпусу термостата знаходиться пульт управління 9 та кран зливу 10.

## 2.5. Висновки до розділу 2

Результати ідентифікації досліджених речовин та визначення вмісту їх основного компоненту підтвердили будову речовин, що досліджувались, їх індивідуальність та чистоту. Тому дані зразки речовин можуть бути використані для проведення термохімічних досліджень.

Відсутність випадкових та систематичних похибок при проведенні калориметричних та термогравіметричних досліджень свідчать про достовірність та надійність запропонованих методик.

Калориметричні та термогравіметричні дослідження проведені з еталонними речовинами показали надійність обраних методів та підтвердили можливість їх використання для одержання надійних термодинамічних параметрів.



## РОЗДІЛ 3

### ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАГІДРОПІРИДИНІВ

#### 3.1. Визначення ентальпій згорання та утворення

За температури 298 К і тиску 32 атм в ізотермічних умовах визначено енергію згорання семи речовин. Визначення проводили згідно методики описаної в розділі 2.2.2. На основі одержаних даних було розрахована внутрішня енергія згорання досліджених речовин в умовах калориметричної бомби.

Зміну внутрішньої енергії для процесу згорання досліджених речовин у калориметричній бомбі розраховували за рівнянням:

$$-\Delta_b U_{298} = \frac{W\Delta T - q_n - q_{HNO_3} - q_c}{m} \quad (3.1)$$

де  $-\Delta_b U_{298}$  – зміна внутрішньої енергії процесу згорання зразка в бомбі за температури початку досліді;

$m$  – маса таблетованого зразка;

$\Delta T$  – дійсний приріст температури в досліді;

$q_n$ ,  $q_{HNO_3}$ ,  $q_c$  – енергія, що виділяється при згоранні нитки, утворенні нітратної кислоти, спалюванні сажі, відповідно.

Первинні експериментальні дані процесу згорання досліджених тетрагідропіридинів наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Результати калориметричних досліджень досліджуваного ряду сполук

Синтез №	$m$ , г	$\Delta T$ , В	$q_n$	$q_{HNO_3}$	$q_c$	$-\Delta_b U$ , Дж·г <sup>-1</sup>	$m^{експ}/m^{розн}$
			Дж				
I, тв.							
1	0,18396	0,47945	107,1	3,8	43,6	26604	0,9970
1	0,19063	0,49705	74,6	2,1	17,5	26671	0,9963
1	0,21583	0,56403	104,0	8,0	15,7	26597	0,9978
1	0,14640	0,38498	94,6	3,2	11,5	26622	0,9986

2	0,12919	0,33919	80,8	3,8	13,6	26618	0,9996
2	0,23012	0,60060	98,6	6,8	21,5	26643	1,0002
2	0,23074	0,59969	84,4	7,7	22,8	26594	0,9962
2	0,31335	0,81284	93,1	12,1	20,7	26573	0,9974
Середнє значення: $-\Delta_c U = 26615 \pm 26$							
II, тв.							
1	0,33567	0,9476	99,6	9,4	32,6	27664	0,9989
1	0,26944	0,72937	107,1	5,9	30,3	27705	0,9976
1	0,32963	0,88805	86,9	6,5	27,7	27679	0,9981
1	0,12915	0,35285	82,1	2,7	10,7	27697	0,9990
2	0,17580	0,47696	87,6	6,2	25,9	27689	0,9985
2	0,31019	0,83457	90,5	9,4	42,5	27656	0,9989
2	0,14607	0,39776	89,4	3,5	21,5	27690	0,9992
2	0,19953	0,54130	102,7	6,5	34,9	27700	0,9990
Середнє значення: $-\Delta_c U = 27685 \pm 15$							
III, тв.							
1	0,18362	0,46139	99,4	5,3	32,5	25609	0,9979
1	0,16233	0,40927	100,8	3,5	27,9	25618	0,9986
1	0,12362	0,31378	95,3	3,0	19,0	25624	0,9998
1	0,19818	0,49476	72,5	2,7	27,4	25592	0,9992
2	0,30661	0,76326	67,6	5,6	25,1	25603	0,9999
2	0,33938	0,84534	86,4	9,4	33,3	25591	0,9980
2	0,42677	1,06372	99,1	10,0	28,4	25603	0,9992
2	0,342255	0,85247	86,2	7,1	33,8	25600	0,9996
Середнє значення: $-\Delta_c U = 25605 \pm 13$							
IV, тв.							
1	0,24486	0,66014	90,8	8,0	23,8	27592	0,9996
1	0,12809	0,34956	91,1	3	18,2	27647	0,9999

1	0,19232	0,52204	102,7	4,4	21,3	27643	0,9979
1	0,23127	0,62511	115,3	5,9	34,9	27597	0,9985
2	0,23505	0,63590	102,7	5,9	19,4	27616	0,9996
2	0,30622	0,82599	92,4	6,2	18,7	27651	0,9989
2	0,36359	0,97742	83,5	9,4	19,7	27617	0,9969
2	0,39177	1,05437	92,7	11,2	21,0	27638	0,9976
Середнє значення: $-\Delta_c U=27625\pm 19$							
V, тв.							
1	0,33538	0,93305	98,9	10,0	23,1	28533	0,9975
1	0,27051	0,75193	76,0	8,0	24,4	28544	0,9999
1	0,19350	0,54012	74,9	6,5	18,5	28559	0,9986
1	0,12560	0,35352	82,7	3,0	15,4	28566	0,9989
2	0,26179	0,72896	85,3	6,2	24,8	28559	0,9995
2	0,21739	0,60837	102,5	6,2	20,2	28551	0,9993
2	0,33475	0,93308	114,1	11,5	34,1	28571	0,9986
2	0,12171	0,34390	95,0	2,7	15,9	28567	0,9979
Середнє значення: $-\Delta_c U=28556\pm 12$							
VI, тв.							
1	0,15508	0,40343	86,9	3,8	27,1	26510	0,9989
1	0,26073	0,67660	97,9	5,3	19,8	26533	0,9996
1	0,10943	0,28879	97,3	3,5	19,7	26568	0,9990
1	0,09685	0,25633	101,1	2,4	21,3	26539	0,9976
2	0,19358	0,50419	92,5	1,8	15,3	26544	0,9999
2	0,34368	0,88743	91,0	8,3	30,0	26518	0,9989
2	0,33436	0,86348	81,9	8,0	25,9	26532	0,9980
2	0,26621	0,68978	83,2	4,4	22,3	26568	0,9986
Середнє значення: $-\Delta_c U=26539\pm 17$							

VII, тв.							
1	0,14044	0,36578	84,8	3,5	22,8	26485	0,9998
1	0,13356	0,34743	74,3	3,5	21,0	26493	0,9986
1	0,10903	0,28530	75,6	2,7	16,7	26512	0,9999
1	0,16190	0,42091	75,6	3,2	15,1	26509	0,9985
2	0,17948	0,46091	66,0	2,7	59,2	26521	0,9990
2	0,35435	0,91499	112,1	8,9	34,3	26475	0,9979
2	0,31425	0,81070	81,5	10,6	31,0	26501	0,9986
2	0,31793	0,82084	82,8	11,2	27,2	26507	0,9991
Середнє значення: $-\Delta_c U = 26500 \pm 16$							

### 3.1.1. Визначення стандартних ентальпій згорання та утворення

Зміна внутрішньої енергії згорання досліджених речовин розрахована за формулою 3.1 за умов експерименту. Для розрахунку зміни внутрішньої енергії за стандартних умов використали формулу:

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_b U_{298,15}^{cep} + \pi \quad (3.2)$$

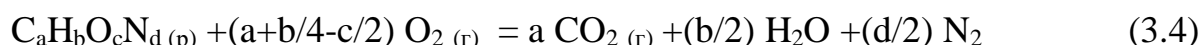
де  $-\Delta_b U_{298,15}^{cep}$  - середнє значення зміни внутрішньої енергії при згоранні речовин в умовах досліду, кДж/моль;

$\pi$  – поправка Уошборна, кДж/моль [136].

Стандартна ентальпія згорання розраховувалась із врахуванням поправки на роботу розширення газу:

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT \quad (3.3)$$

де  $\Delta n$  – зміна кількості моль газоподібних речовин, яка розрахована за стехіометричним рівнянням реакції горіння досліджених тетрагідропіримідинів:



Ентальпії утворення 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату розраховували за наступними рівняннями:

$$\Delta_f H^0 = a \Delta_f H^0(\text{CO}_2, \text{g}, 298,15) + b/2 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298,15) + d/2 \Delta_f H^0(\text{N}_2, \text{g}, 298,15) - \Delta_c H^0(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d, \text{cd}, 298,15) \quad (3.5)$$

З використанням наступних величин:

$$\Delta_f H^0(\text{CO}_2, 298,15, \text{g}) = -393,512 \pm 0,045 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, 298,15, \text{l}) = -285,830 \pm 0,040 \text{ кДж/моль} [137].$$

Розраховані величини стандартних ентальпій утворення та згорання естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в твердому (конденсованому) стані та наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Стандартні ентальпії утворення та згорання, кДж/моль

Речовина	$-\Delta_c U$	$-\pi$	$-\Delta nRT$	$-\Delta_c H^0_{298}$	$-\Delta_f H^0_{298} (те)$	$-\Delta_f H^0_{298} (з)$
I	$6559,6 \pm 6,3$	5,2	2,5	$6562,1 \pm 6,3$	$554,4 \pm 6,3$	$412,7 \pm 7,7$
II	$7211,1 \pm 3,8$	4,9	3,0	$7214,1 \pm 3,8$	$581,8 \pm 3,8$	$425,9 \pm 5,8$
III	$7079,5 \pm 3,7$	5,1	2,5	$7082,0 \pm 3,7$	$713,8 \pm 3,7$	$554,0 \pm 5,4$
IV	$7195,4 \pm 4,9$	4,9	3,7	$7199,2 \pm 4,9$	$596,6 \pm 6,3$	$446,7 \pm 7,6$
V	$7838,6 \pm 3,4$	5,1	5,0	$7843,6 \pm 3,4$	$631,6 \pm 3,4$	$455,9 \pm 8,2$
VI	$7710,1 \pm 5,1$	5,3	3,7	$7713,8 \pm 5,1$	$761,4 \pm 5,1$	$576,1 \pm 7,1$
VII	$7698,9 \pm 4,6$	5,3	3,7	$7702,6 \pm 4,6$	$772,6 \pm 4,6$	$551,9 \pm 6,3$

Відносна похибка щодо визначення стандартних ентальпії та енергії згорання становить не більше 0,11%. Підтвердженням надійності одержаних результатів та правильності вибору калориметричної методики досліджень є високий ступінь згорання досліджуваного ряду сполук (>99,0%).

### 3.2 Диференційно-термічний аналіз досліджених речовин

Диференційно-термічним аналізом можна оцінити термічну стійкість речовин, а також оцінити ентальпії фазових переходів.

На рис. 3.1 – 3.7 наведені дериватограми для досліджених речовин, на яких: TG – термогравіметрична крива; DTG – крива диференційного термогравіметричного аналізу; DTA або DT – крива диференційно-термічного аналізу.

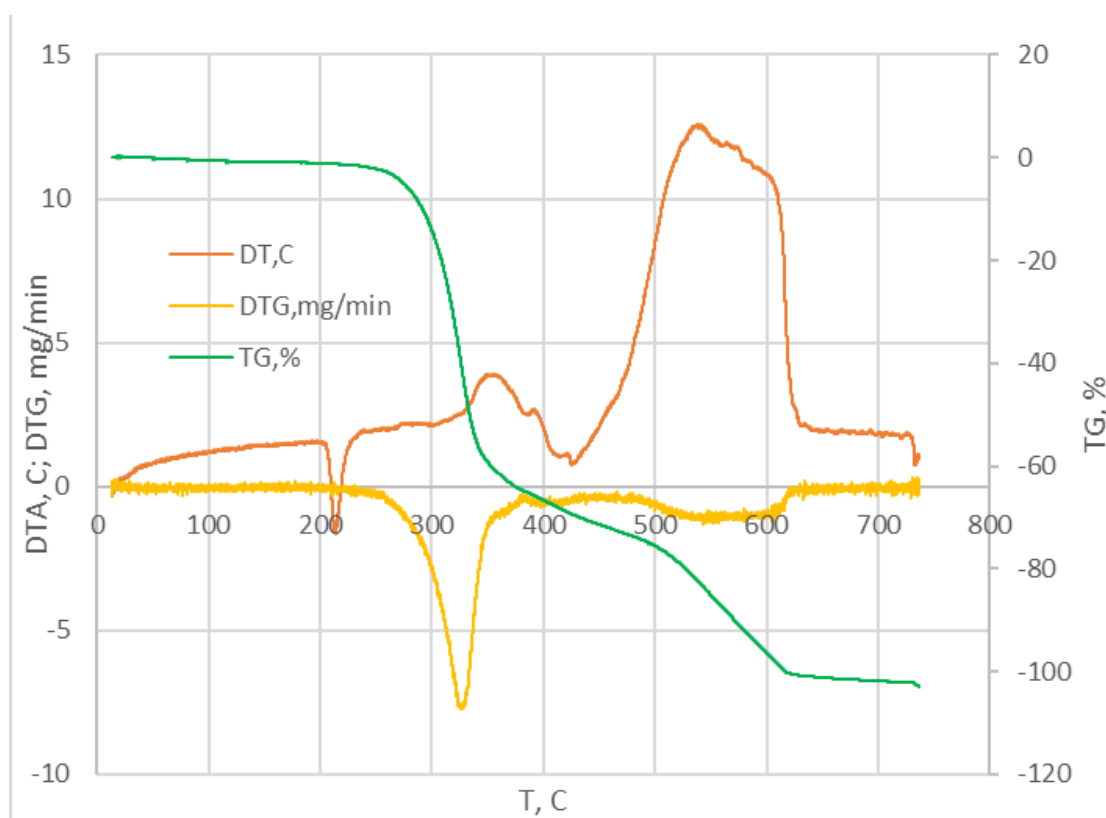


Рис. 3.1 Дериватограма процесу плавлення I речовини: Метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат

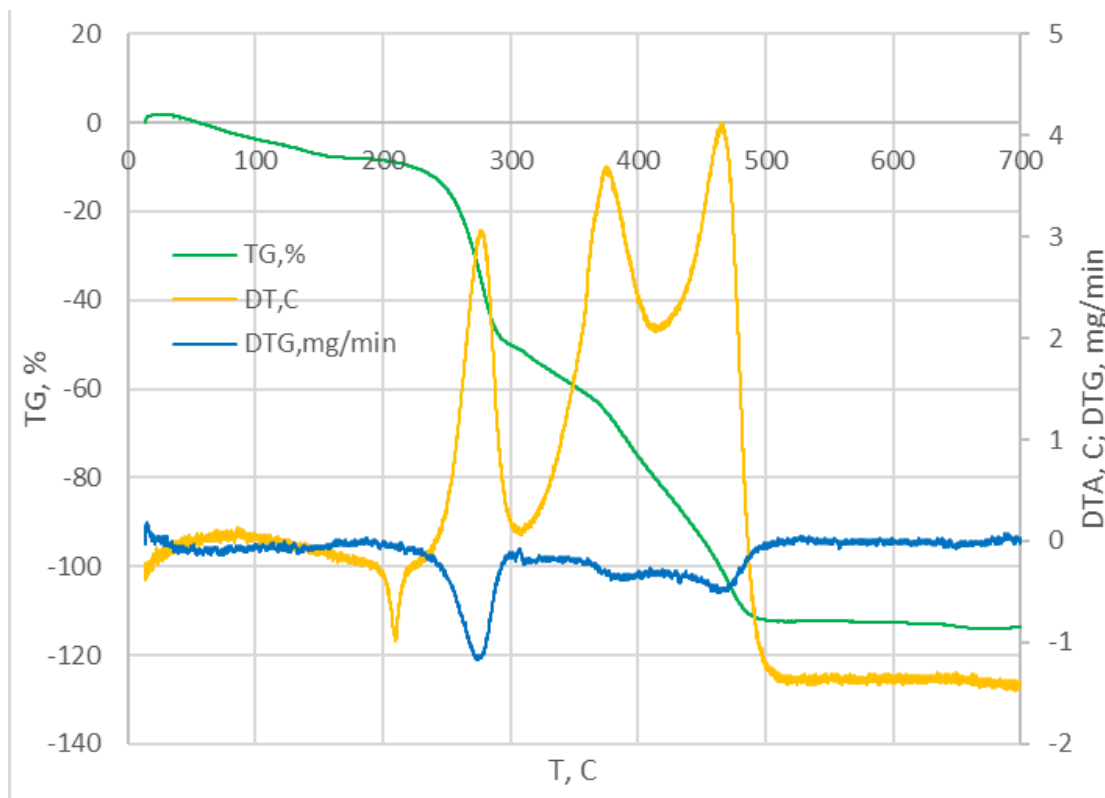


Рис. 3.2 Дериватограма процесу плавлення II речовини: Метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)- 2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат

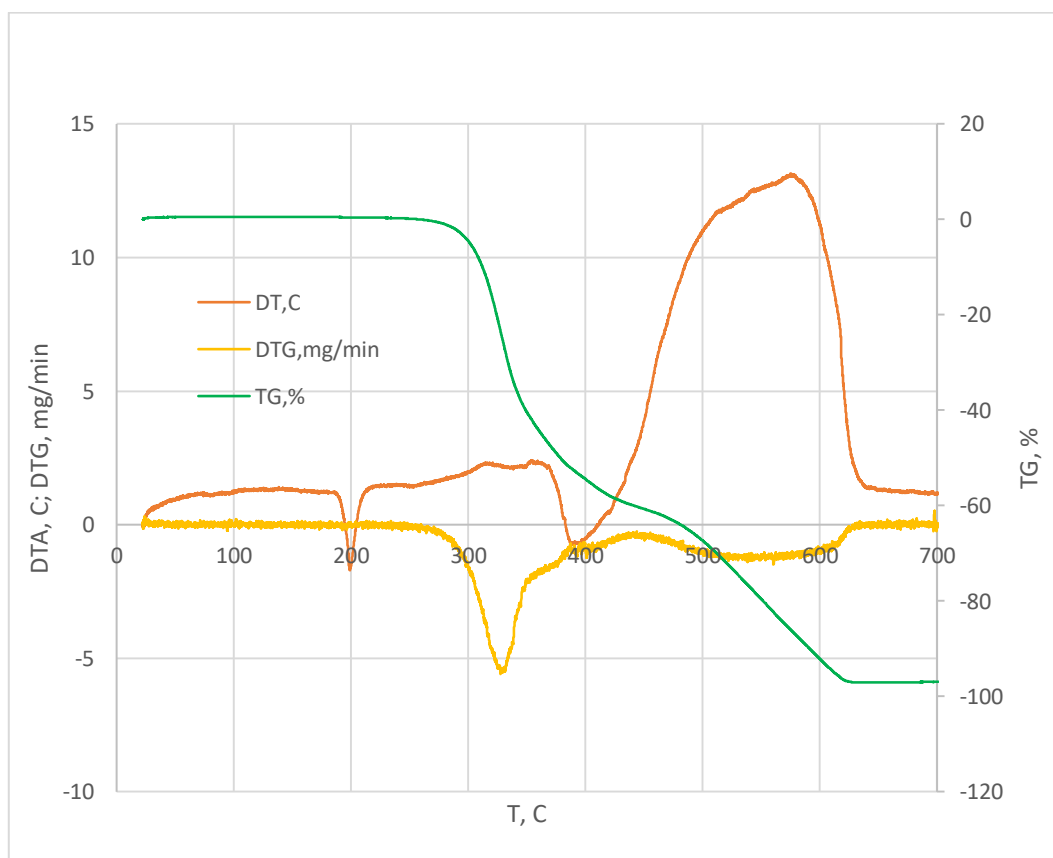


Рис. 3.3 Дериватограма процесу плавлення III речовини: Метил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат

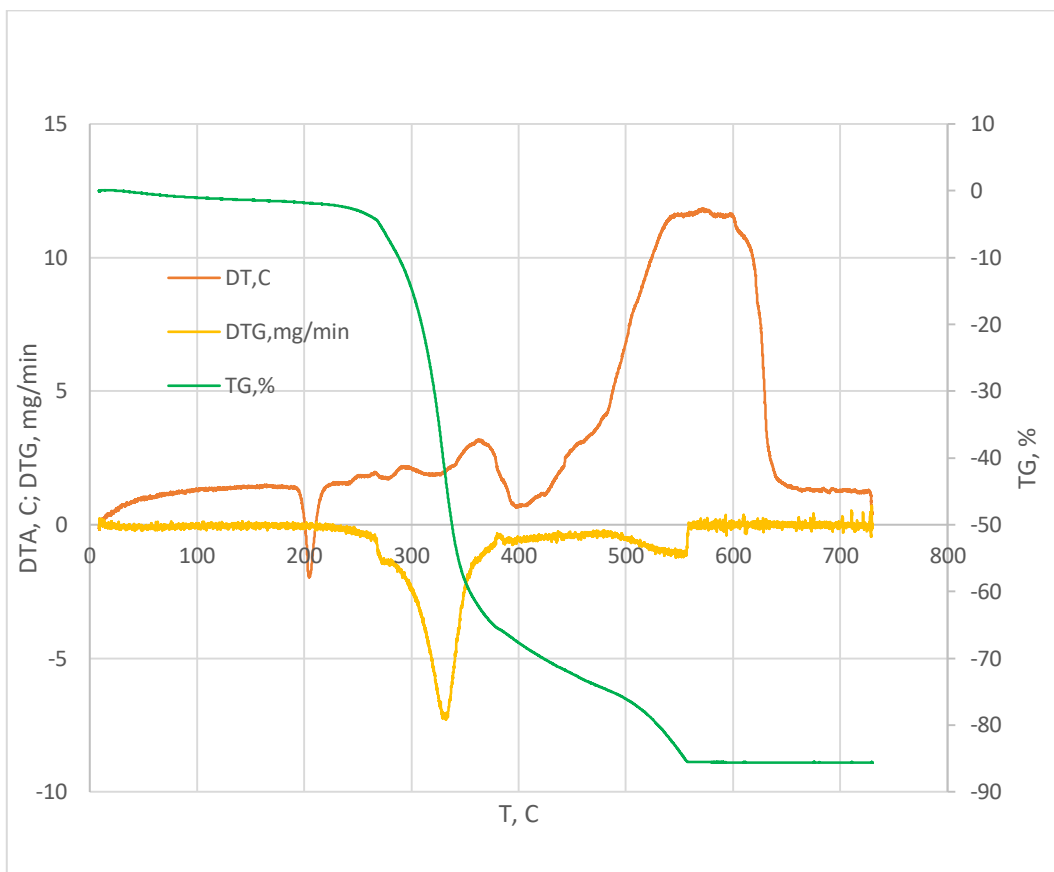


Рис. 3.4 Дериватограма процесу плавлення IV речовини: Етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат

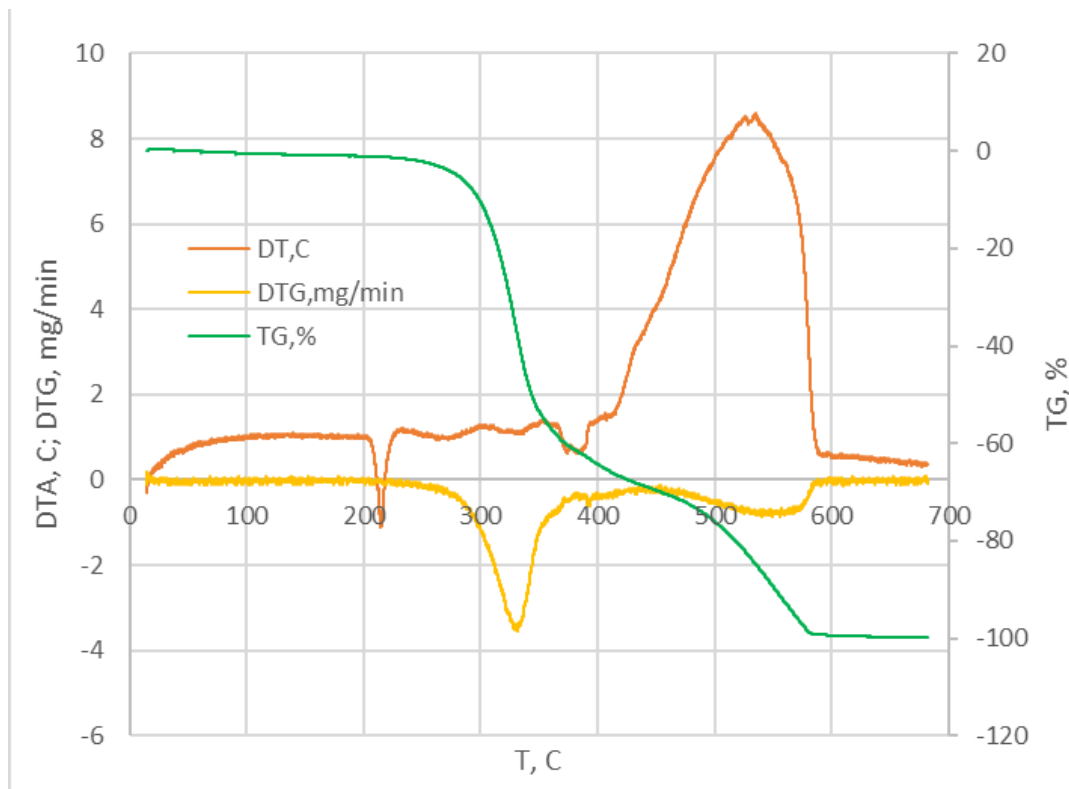


Рис. 3.5 Дериватограма процесу плавлення V речовини: Етил 6-метил-4-(4-метилфеніл)- 2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат



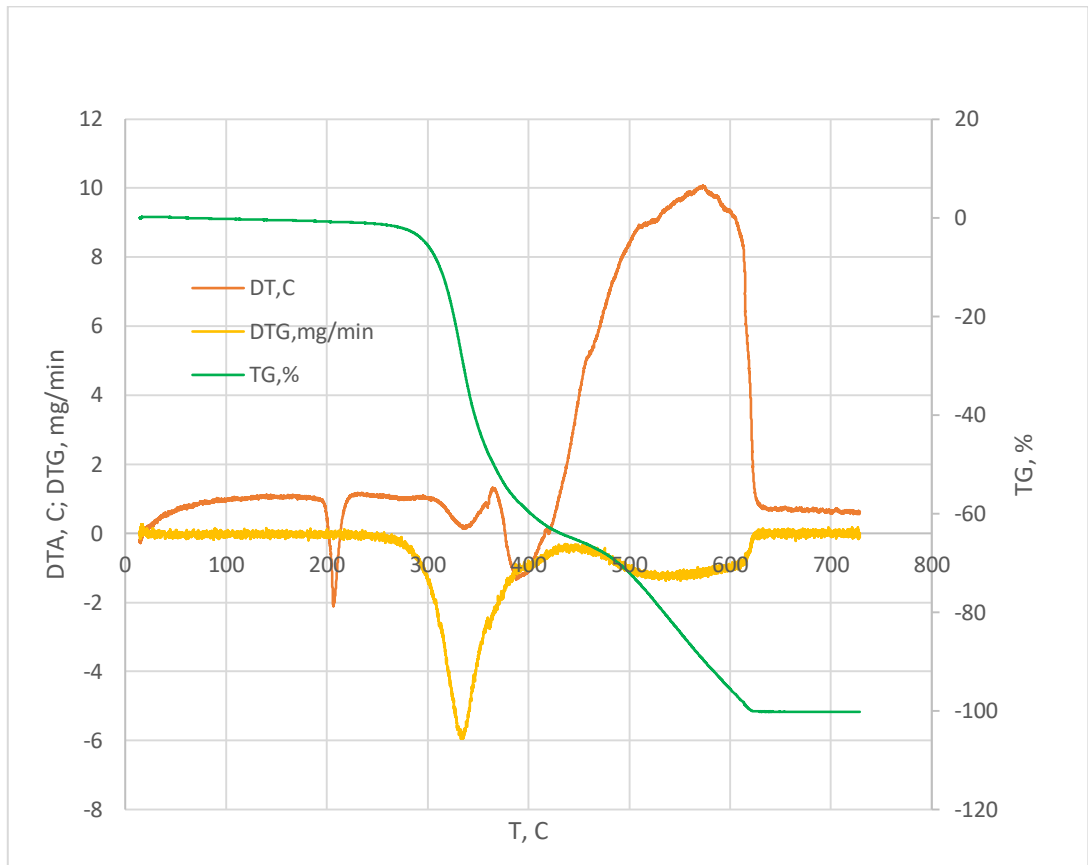


Рис. 3.6 Дериватограма процесу плавлення VI речовини: Етил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат

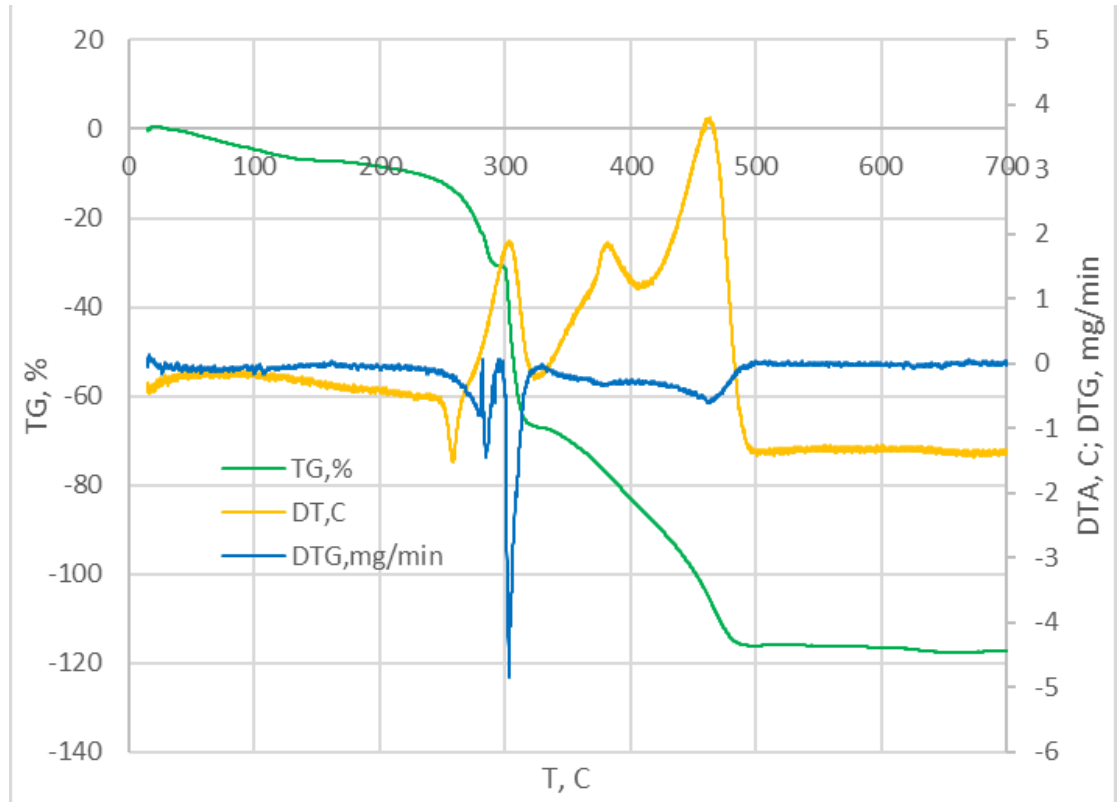


Рис. 3.7 Дериватограма процесу плавлення VII речовини: Етил 4-(2-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат

### 3.2.1. Розрахунок ентальпій плавлення

За даними диференційно-термічного аналізу проводили розрахунок ентальпії плавлення використовуючи універсальне рівняння Шпейля та Волда:

$$\Delta H = \frac{K \cdot S}{m} \quad (3.6)$$

де:  $\Delta H$  – тепловий ефект (Дж/г);

$m$  – маса наважки досліджуваної речовини (г);

$K$  – коефіцієнт теплообміну (Дж/(К·С));

$S$  – площа піку на діаграмі плавлення (К·С).

Коефіцієнт теплообміну в рівнянні 3.6 визначають експериментально, використовуючи еталонні речовини з відомими для них параметрами ентальпії та температури плавлення, за сталих умов під час досліджень на дериватографі. При калібрування приладу є необхідність врахування тої кількості речовини, яка переходить в газ під час плавлення зразка. Враховуючи цей фактор необхідно використовувати наступне рівняння [138]:

$$K \cdot S = q_{fus} + q_{vap} = m_o \cdot \Delta_{fus}H + \Delta m_{vap} \cdot \Delta_{vap}H \quad (3.7)$$

де  $q_{vap}$  та  $q_{fus}$  – кількість теплоти, що поглинається при випаровуванні та плавленні зразка (Дж);  $m_o$  – маса досліджуваного зразка, в той момент, коли він починає плавитися (г);  $\Delta m_{vap}$  – втрата маси пари, в той час, який враховували при знаходженні площі піка  $S$  (К·с) на диференційно-термічній кривій (г);  $K$  – коефіцієнт теплообміну, який взаємопов'язує між собою тепловий ефект досліду із сигналом, що відповідає площі піку на кривій диференційно-термічного аналізу (Дж/К·с);  $\Delta_{vap}H$  та  $\Delta_{fus}H$  – питомі ентальпії випаровування та плавлення досліджуваної речовини за температури плавлення (Дж/г).

Рівняння (3.7) було використане для встановлення ентальпій плавлення досліджених речовин та визначення коефіцієнту теплопередачі комірки дериватографа.

Встановлюючи коефіцієнт теплообміну були проведені дослідження на дериватографі, які проходили в динамічному режимі, в атмосфері повітря. Швидкість нагріву складала 2,5 °С/хв та з відповідними чутливостями за такими шкалами: ДТА - 250 мкВ, ТГ - 200 мг; ТА - до 500 °С. В якості порівняння був

використаний корундовий порожній тигель та еталонні речовини, які, також, були використані при калібровці приладу. Для проведення досліду, в якості еталонних речовин були обрані ті, для яких під час процесу плавлення спостерігається втрата маси (бензойна та адипінова кислоти) а також речовина, яка плавиться без втрати маси -  $\text{AgNO}_3$ .

Поліномом другого степеня, що наведений у рівнянні (3.8) описана залежність коефіцієнта теплопровідності від температури [139]:

$$K \cdot 10^2 = 3,668 - 1,128 \cdot 10^{-2}T + 2,723 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (3.8)$$

### 3.2.2. Визначення ентальпій випаровування

Ентальпії випаровування ( $\Delta_{\text{vap}}H$ ) можна визначити із залежності температури від швидкості випаровування  $V = \Delta m / \Delta \tau$  в певному інтервалі температур, поки досліджувані зразки перебувають у рідкому агрегатному стані, однак до початку їх деструкції. Інтегральна крива втрати маси диференціюється через кожні 30 с. Залежність швидкості випаровування зразка від температури проаналізували в координатах Арреніуса  $\ln V = A - B/T$ , де  $B = E_{\text{акт}}/R$  [140].

Можна припустити, що ентальпія активації та ентальпії випаровування є рівними, оскільки у присутності рідкої фази конденсація пари є практично безактиваційним процесом. Рівняння для обчислення  $\Delta_{\text{vap}}H$  в такому випадку виглядатиме наступним чином:

$$E_{\text{акт}} + RT_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{vap}} \quad (3.9)$$

### 3.2.3. Визначення коефіцієнту теплообміну

В додатку В в таблиці В1 є наведені:  $\sum \Delta m$  – сумарна втрата маси досліджуваного зразка в проміжку температур  $T_1 - T_2$ ;  $A$ ,  $B$  – коефіцієнти рівняння Арреніуса;  $\Delta_{\text{vap}}H$  - ентальпії випаровування досліджених сполук в проміжку температур ( $T_1 - T_2$ ), які розраховані за рівнянням (3.6) поки речовина знаходилась у твердому агрегатному стані до початку її деструкції.

Усі дослідження диференційно-термічного аналізу індивідуальних досліджених сполук здійснювали за тих же умов, що й калібровка приладу.

Із отриманих результатів (табл. В1) диференційно-термічного аналізу, можна помітити, що для деяких зразків під час плавлення спостерігається втрата маси. З огляду на це розрахунок  $\Delta_{\text{vap}}H$  здійснювали за рівнянням (3.7), яке враховує поправку на таку втрату маси.

Визначення ентальпій плавлення  $\Delta_{\text{fus}}H$  досліджених тетрагідропіримідинів проводили згідно методики запропонованої у [141]. За цією методикою в розрахунках враховують величину  $\Delta_{\text{vap}}H$ , яку обчислюють з температурної залежності швидкості випаровування ( $V = \frac{\Delta m}{\Delta \tau}$  де  $\Delta \tau$  – проміжок часу, за який відбувається процес випаровування). Дану залежність проаналізували в координатах Арреніуса:  $\ln V = A - B/T$ , де  $B = E_{\text{акт}}/R$ , де  $E_{\text{акт}}$  – енергія активації процесу конденсації пари. Як ми уже казали швидше, процес конденсації є безактиваційним процесом, тому можна припустити, що ентальпія випаровування рівна енергії активації:

$$E_{\text{акт}} + RT_m = \Delta_{\text{vap}}H \quad (3.10)$$

де  $T_m$  – середнє значення температури, за якого визначали  $\Delta_{\text{vap}}H$ .

Для простоти та зручності криву втрати маси диференціювали кожні 30 с. в межах температур, де зразок знаходиться в рідкому стані.

Таблиця 3.3

Термодинамічні характеристики процесу плавлення та випаровування за температури плавлення естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату

Сполука	$T_{\text{fus}}$ , К	$\Delta_{\text{fus}}H^0$	$\Delta_{\text{fus}}S^0$	$\Delta_{\text{vap}}H^0$
		кДж/моль	Дж/моль·К	кДж/моль
I	487,7±1,0	38,2 ± 2,1	78,3±2,3	92,8±1,5
II	487,1±1,2	42,3 ± 1,5	86,8±1,9	102,2±2,2
III	473,5±1,1	39,95 ± 0,61	84,4±1,3	108,3±1,7
IV	480,6±1,1	43,9 ± 1,8	91,3±2,1	95,0±1,7
V	494,4±1,0	49,4 ± 1,6	99,9±2,0	113,7±4,4
VI	481,3±1,1	44,3 ± 1,0	92,0±1,5	123,8±2,8
VII	534,4±1,8	64,1 ± 1,6	119,9±2,4	141,0±2,0

Було встановлено що для індивідуального класу сполук питома величина зміни ентропії плавлення при температурі плавлення є відносно сталою [142]. Середнє значення ентропії виплавлення розраховане для досліджуваного класу сполук становить  $0,361 \pm 0,014$ . То відоме рівняння взаємозв'язку ентальпії та ентропії плавлення набуде вигляду (рівняння 3.11):

$$\Delta_{fus}H = \Delta_{fus}S \cdot T_{fus} = ((0,361 \pm 0,014) \cdot M) \cdot T_{fus}; \quad (3.111)$$

де:  $T_{fus}$ ,  $M$  – температура плавлення та молекулярна маса зразка для якого проводиться розрахунок.

Наведене рівняння може бути використане для приблизної оцінки величин ентальпій плавлення дослідженого класу речовин за величинами їх температур плавлення та молекулярної маси.

### 3.3 Перерахунок ентальпій фазових переходів до 298,15 К.

Експериментально визначені ентальпії фазових переходів визначені за якоїсь певної фіксованої температури, або в певному інтервалі температур. За даним диференційно-термічного аналізу в роботі розраховані ентальпії випаровування та сублімації при різних значеннях температури, що зумовлено особливостями фізико-хімічних властивостей досліджуваного класу сполук. За необхідності у порівнянні та співставленні даних величин виникає потреба їх перерахунку до однієї температури, а саме 298,15 К.

Для виконання поставленого завдання використовують рівняння Кірхгофа:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298,15}^o + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT \quad (3.12)$$

Щоб використати дане рівняння потрібно знати величину зміни теплоємності, яку визначають експериментально. Якщо зміну теплоємності експериментально встановити не вдається із будь-яких на те причин, тоді використовують наближені розрахункові методи.

Одним із таких методів є метод Чікоса та Агрі [143], за яким ентальпії фазових переходів розраховують, використовуючи модифіковані рівняння Кірхгофа (3.13-3.15).

$$\Delta_{sub}H_{298} = \Delta_{sub}H_{T_m} + (0,75+0,15 \cdot C_{p(c)}) \cdot (T_m - 298) \quad (3.132)$$

$$\Delta_{vap}H_{298} = \Delta_{vap}H_{T_m} + (10,58+0,26 \cdot C_{p(l)}) \cdot (T_m - 298) \quad (3.14)$$

$$\Delta_{fus}H_{298} = \Delta_{fus}H_m(T_{fus}) + \{[(0,75+0,15 \cdot C_{(c)}) \cdot (T_m - 298)] - [(10,58+0,26 \cdot C_{p(l)}) \cdot (T_m - 298)]\} \quad (3.15)$$

де  $C_{p(c)}$  і  $C_{p(l)}$  – величини теплоємності речовин при 298,15 К у твердому та рідкому агрегатному станах, розраховані за адитивною схемою.

В таблиці 3.4 наведені групові внески, властиві естерам 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в рідкому та твердому агрегатних станах, які можуть бути використані для розрахунку теплоємностей за методом Чікоса та Агрі.

Таблиця 3.4

Значення групових внесків для розрахунку  $C_{p(c)}$  та  $C_{p(l)}$  за методом Чікоса та Агрі [143]

Група	$C_{p(l)}$ , Дж/моль · К	$C_{p(c)}$ , Дж/моль · К
-(CO) <sub>c</sub> -	46,4	34,3
-N <sub>c</sub> H-	46	23,9
-C <sub>c</sub> HR-	20,6	11,7
-C <sub>a</sub> R-	15,3	8,5
-C <sub>a</sub> H-	21,8	17,5
CH <sub>3</sub> -	34,9	36,6
-C(O)OR-	63,2	40,3
-CH <sub>2</sub> -	31,9	26,9
-O-	29,8	49,8

Ще один розрахунковий метод перерахунку термодинамічних параметрів до 298,15 К був розроблений на кафедрі фізичної та колоїдної хімії національного університету "Львівська політехніка". Був проведений аналіз змін питомої

теплоємності при різних агрегатних перетвореннях різних класів органічних сполук, а саме: ароматичні, аліфатичні, аліциклічні вуглеводні та їх заміщені - спирти, кислоти, альдегіди кетони, нітро- та галогенпохідні, всього близько 100 речовин з  $T=130-430$  К) [144-146]. Використовуючи літературні джерела [143], встановлено деяку постійність значень зміни теплоємності в процесах випаровування та сублимації органічних сполук при 298,15 Кельвін, що дає змогу використовувати рівняння (3.16-3.18) для перерахунку з температури досліду ( $T_m$ ) до 298,15 К.

$$\Delta_{vap}H_{298,15} = \Delta_{vap}H^{T_m} + (0,591 \pm 0,026) \cdot M \cdot (T_m - 298,15) \quad (3.16)$$

$$\Delta_{sub}H_{298,15} = \Delta_{sub}H^{T_m} + (0,259 \pm 0,041) \cdot M \cdot (T_m - 298,15) \quad (3.17)$$

$$\Delta_{fus}H_{298,15} = \Delta_{fus}H_{T_{fus}} \frac{0,35T_{fus} + 298,15}{1,35T_{fus}} \quad (3.18)$$

Визначаючи ентальпію сублимації, використовували середнє значення температурного інтервалу досліду. Для того, щоб визначити ентальпію випаровування, використали значення температури початку плавлення. Ентальпії утворення в газі ( $\Delta_f H_{298,15}(g)$ ) пораховані з величин ентропії сублимації при 298,15 К (табл.3.5) двома різними методами. Перший метод розроблений Чікосом та Агрі (метод 1) та методом розробленим науковцями на кафедрі фізичної та колоїдної хімії національного університету «Львівська політехніка» (метод 2).

Таблиця 3.5

Ентальпії фазових переходів (кДж/моль) перерахованих до 298,15 К

Речовина	Метод	Метод ДТА		
		$\Delta_{fus}H_{298,15}$	$\Delta_{vap}H_{298,15}$	$\Delta_{sub}H_{298,15}$
I	1	22,6±3,0	116,8±2,0	140,3±3,1
	2	27,7±2,2	120,4±1,6	143,1±3,1
II	1	27,0±2,6	127,6±2,7	154,5±3,1
	2	30,1±1,6	131,3±2,3	157,3±3,1
III	1	25,7±1,6	133,2±2,2	158,9±2,9
	2	29,0±0,65	137,0±1,8	160,8±2,7

IV	1	28,9±2,8	119,7±2,2	148,5±3,0
	2	31,5±1,9	123,1±1,8	151,2±2,9
V	1	32,6±2,6	141,7±4,9	174,3±5,2
	2	34,9±1,7	145,5±4,6	177,1±5,4
VI	1	33,7±2,1	151,3±3,3	183,6±3,5
	2	35,5±1,1	155,2±2,9	187,0±3,4
VII	1	43,8±2,7	176,5±2,5	218,6±3,1
	2	43,1±1,7	181,6±2,1	222,9±3,0

Виходячи з результатів наведених в таблиці 3.4 можна стверджувати, що два методи можна рівноцінно використовувати для розрахунків.

#### 3.4. Висновки до розділу 3

Калориметричним методом визначено ентальпії спалювання для семи тетрагідропіримідинів та розраховані ентальпії їх утворення за стандартних умов.

Диференційно-термічним методом аналізу одержали криві деструкції для семи речовин. За результатами термогравіметричних досліджень розраховали ентальпії та ентропії плавлення. Для можливості порівняння ентальпійних характеристик плавлення та сублімації, визначених при різних температурах, здійснено перерахунок їх до єдиної температури - 298,15 К.

Враховуючи відсутність систематичних похибок та точність визначення одержаних величин їх можна рекомендувати для проведення термодинамічних розрахунків процесів за участю досліджених речовин.



## РОЗДІЛ 4

### ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ДОСЛІДЖУВАНОВОГО КЛАСУ СПОЛУК В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

Одним із ефективних способів очищення речовин є перекристалізація їх із розчинників. Синтез досліджуваних тетрагідропіримідинів проходить у середовищі розчинника, тому для одержання похідних 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти високого ступеня чистоти є важливими та необхідними знання про розчинність цих сполук в органічних розчинниках в певному діапазоні температур.

Добре відомо, що під час процесу розчинення між компонентами системи проходять деякі взаємодії, знаючи про природу та енергію яких дасть можливість оптимізувати процеси синтезу, очищення та подальшої переробки речовини. З огляду на це, дослідження термодинамічних параметрів розчинності, що супроводжують взаємодію розчиненої речовини з розчинником є важливим завданням для термохімічної термодинаміки.

#### 4.1. Вибір розчинників для досліджень розчинності

В одному з використовуваних методів досліджень, невід'ємною складовою є розчинник. При виборі розчинників для проведення наших досліджень враховували ряд факторів, таких як: масштаби виробництва (доступність), простота в процесах ідентифікації, очистки та зберігання, а також широкий спектр їх фізико-хімічних параметрів.

На сьогоднішній день в органічній хімії використовується близько 300 різних розчинників. На жаль, поки що не існує універсальної моделі класифікації розчинників. Є декілька відносних підходів класифікації розчинників.

При виборі розчинника, опираючись на полярність, розчинники обирали стосовно їх фізичної величини – відносної діелектричної проникності  $\epsilon$ . За нею їх можна поділити на розчинники з малою ( $<12$ ), середньою (12-50) та великою ( $>50$ )

діелектричною проникністю. Зі зростанням діелектричної проникності, як правило, зростає і полярність розчинника. Ще однією величиною, яка характеризує полярність розчинника є дипольний момент  $\mu$ , який є векторною величиною, що характеризує розподіл зарядів в електронейтральній молекулі. Для експерименту було обрано розчинники з малим (бензен, етилацетат) та середнім (пропан-2-он, ацетонітрил, пропан-2-ол) значенням відносної діелектричної проникності. Такі фізичні параметри, як температура плавлення та температура кипіння розчинника, дають можливість визначити температурний діапазон, в межах якого проводитиметься дослід, а також легкість чи важкість розділення розчиненої речовини та розчинника.

З огляду на хімічні властивості розчинників, враховували їх кислотно-основні (донорно-акцепторні) властивості, оскільки усі процеси взаємодії в системі розчинник – розчинена речовина можна розглядати як кислотно-основні. Відповідно розчинники можна поділити на два класи: донорні (основний) – той, який віддає електронну пару та акцепторні (кислотний). Існує велика кількість розчинників, які мають двояку природу (спирти, вода), тобто можуть виступати як донорами, так і акцепторами електронів (проявляти амфотерні властивості). Донорно-акцепторні взаємодії розчиненої речовини та розчинника, здебільшого, завершуються утворенням сольвату або гетеромолекулярного асоціату. До донорних (основних) розчинників належать: O-основи (спирти, кетони, альдегіди, прості та складні ефіри) та N-основи (аміди, аміни).

Діелектрична проникність та донорно-акцепторні властивості - це дві основні характеристики розчинника, які впливають на перебіг хімічної реакції. Тому вибір розчинника для деякого процесу здійснюється з урахуванням цих параметрів.

Основною умовою при здійсненні перекристалізації (очищення) є коректний підбір розчинника. Для цього висувують наступні вимоги до розчинника:

- індиферентність до досліджуваної речовини та домішок;
- при нагріванні повинен розчиняти переважно основну речовину, а не домішки;

- температура кипіння повинна бути меншою температури плавлення досліджуваної речовини приблизно на 10-15 °С, для того щоб при охолодженні речовина викристалізувалась, а не виділилась у вигляді масла;

- достатня різниця між величинами розчинності речовини при кімнатній та високих температурах.

Для проведення дослідження розчинності було обрано ряд органічних розчинників: бензен, ацетонітрил, етилацетат, пропан-2-ол та пропан-2-он. Фізико-хімічні параметри, обраних нами, розчинників наведені в таблиці 4.1

Таблиця 4.1

Фізичні властивості розчинників

Розчинник	$M$ , г/моль	$T_{boil}$ , К	$n_D^{20}/n_D^{20}$ [144]	$\epsilon$	$\mu$ , D	$A_N$	$D_N$
Пропан-2-он	58,079	329,2	1,3592/1,3591	20,7	2,7	12,5	17,0
Пропан-2-ол	60,096	355,4	1,3772/1,3771	19,9	1,68	22,3	20,0
Ацетонітрил	41,053	354,6	1,3444/1,3442	37,5	3,5	18,9	14,1
Етилацетат	88,106	350,0	1,3722/1,3724	6,02	1,85	9,3	17,1
Бензен	78,110	353,2	1,5012/1,5011	2,3	0	8,2	3,5

Розчинники, перед застосуванням, очищали за допомогою фракційної перегонки (ацетонітрил, пропан-2-он, пропан-2-ол) та перекристалізації (бензен) після чого проводили ідентифікацію за їх показником заломлення ( $n_D^{20}$ ) та температурою кипіння ( $T_{boil}$ ).

## 4.2. Розчинність твердих речовин

Будь-яка тверда речовина може розчинитися до моменту досягнення певної концентрації, за сталих значень тиску та температури, після чого розчинення припиняється і встановлюється рівновага між твердою фазою та розчином. Такий розчин називається насиченим, а його концентрація показує розчинність дослідженої твердої речовини, за даних умов.

Температурну залежність розчинності твердої дослідженої речовини можна представити у вигляді рівняння:

$$\left(\frac{\partial \ln x}{\partial T}\right)_{p,нас} = \frac{\bar{H}}{RT^2} \quad (4.1)$$

де  $\bar{H}$  - теплота, яка виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини в насиченому розчині;  $x$  – значення розчинності твердої дослідженої речовини.

Процес розчинення твердої речовини в рідині можна зобразити як два послідовні процеси: 1) перетворення дослідженої речовини з твердого стану в рідкий; 2) процес змішування двох рідин.

$$\bar{H} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{mix} \quad (4.2)$$

Інтегрувавши рівняння (4.1) одержуємо рівняння залежності розчинення твердої дослідженої речовини від температури:

$$\ln x = \frac{\bar{H}}{RT} + \frac{\bar{S}}{R} \quad (4.3)$$

Рівняння (4.3) – це рівняння прямої в координатах  $\ln x = f(1/T)$ :

$$\ln x = -\frac{A}{T} + B \quad (4.4)$$

де  $A = \bar{H}/R$  ;  $B = \bar{S}/R$ .

### 4.3. Визначення розчинності досліджуваної речовини

Експериментально залежність розчинення досліджуваної речовини від температури визначали в інтервалі температур (281,0-347,5 К), згідно методики описаної в пункті 2.2.

В табл. Г1 додатку Г для кожної з досліджених систем є наведені:  $m_1$  – маса розчинника;  $m_2$  – маса розчиненої речовини;  $x_2$  – мольна частка розчинності досліджуваних речовин в певному розчиннику при температурі досліді  $T$ .

Результати одержаної температурної залежності розчинення досліджуваних речовин в обраних розчинниках представлені на рисунках 4.1-4.7.

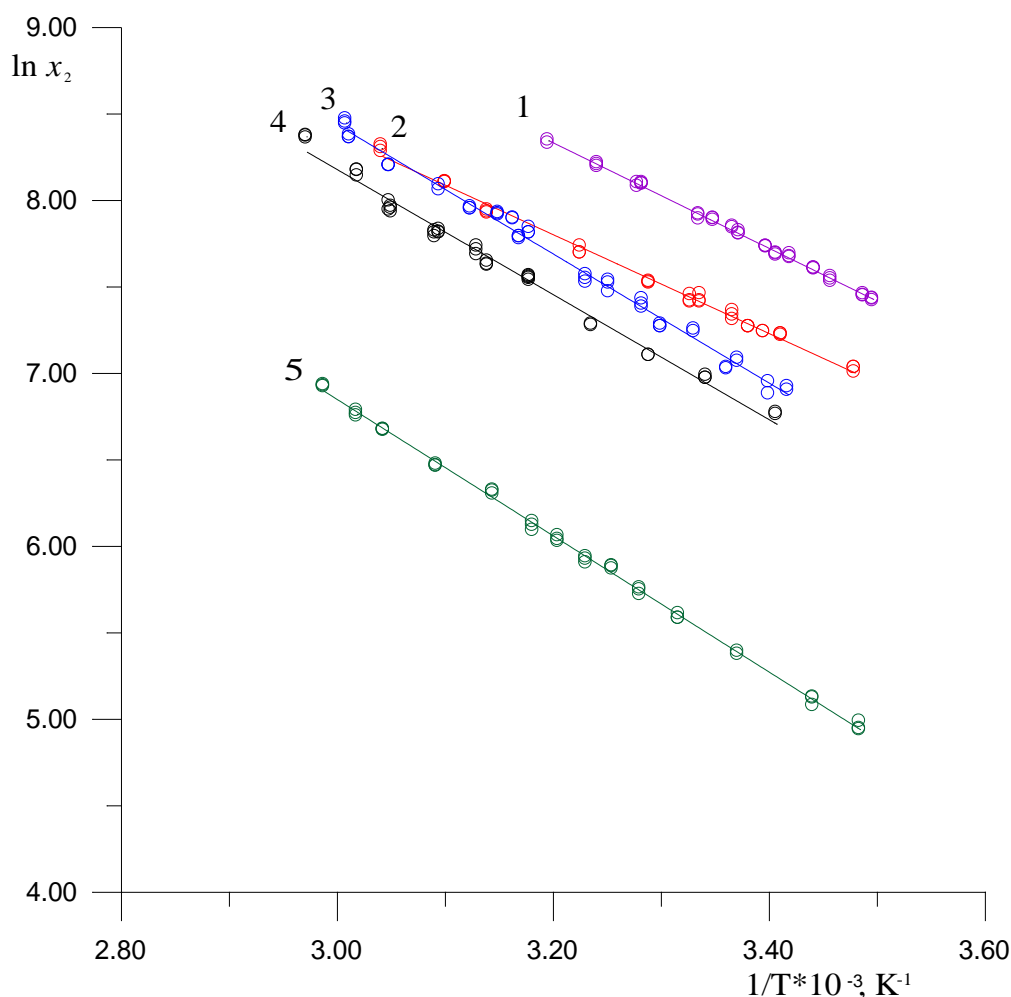


Рис. 4.1 Логарифмічна залежність розчинності I речовини від оберненої температури в ряду розчинників: 1-2-пропанон; 2-етилацетат; 3-2-пропанол; 4-ацетонітрил; 5-бензен

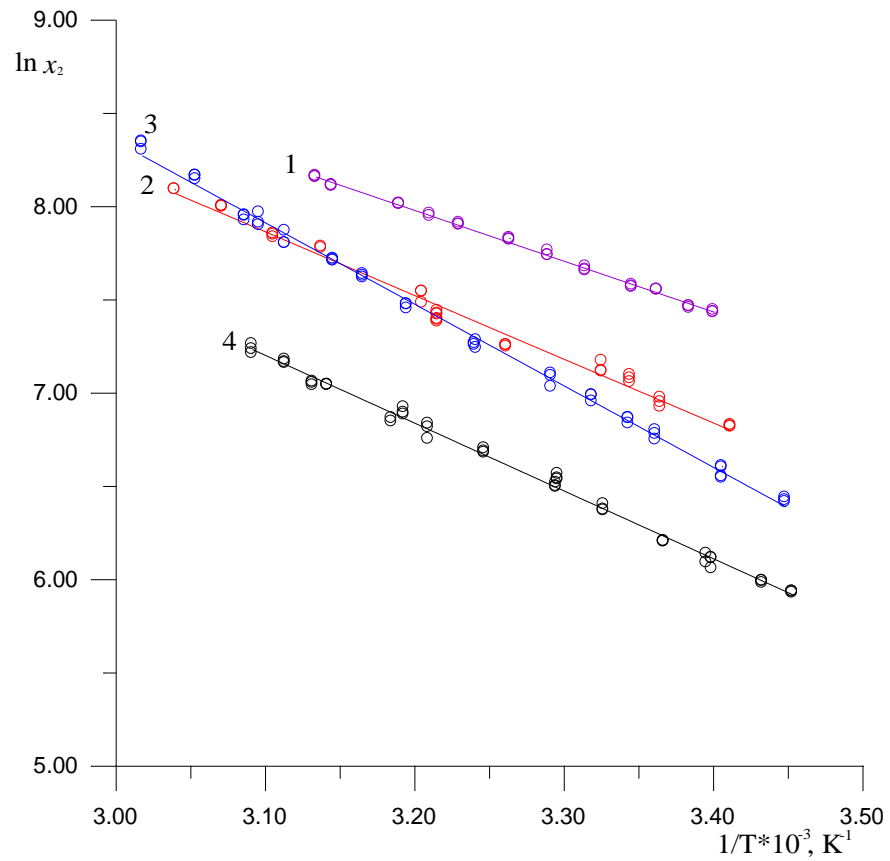


Рис. 4.2 Логарифмічна залежність розчинності II речовини від оберненої температури в ряді розчинників: 1- 2-пропанон; 2-етилацетат; 3- 2-пропанол; 4- ацетонітрил

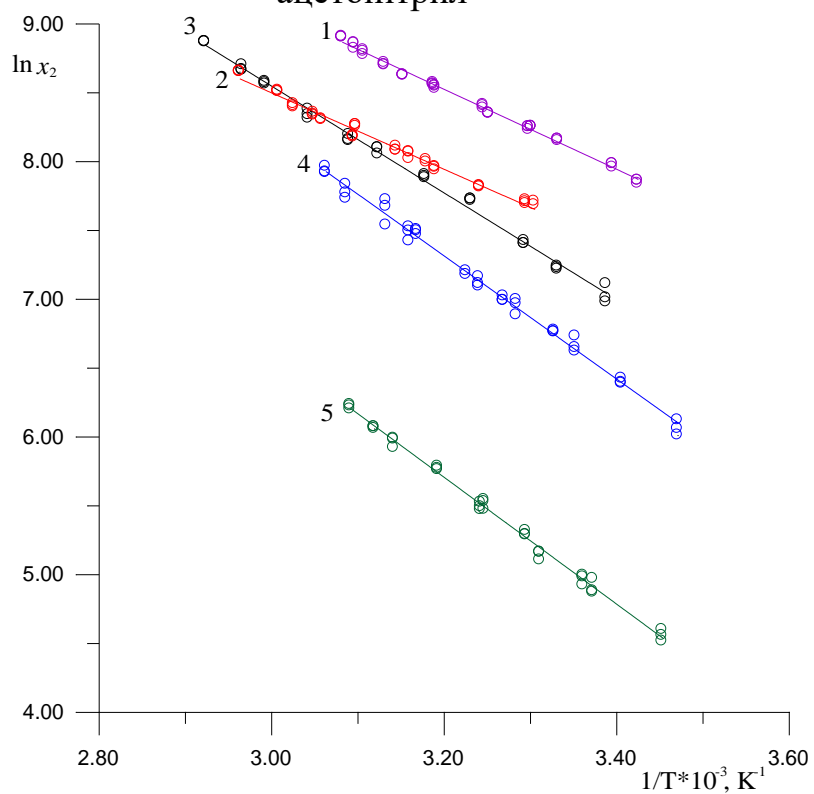


Рис. 4.3 Логарифмічна залежність розчинності III речовини від оберненої температури в ряді розчинників: 1- 2-пропанон; 2-етилацетат; 3- ацетонітрил; 4- 2-пропанол; 5-бензен

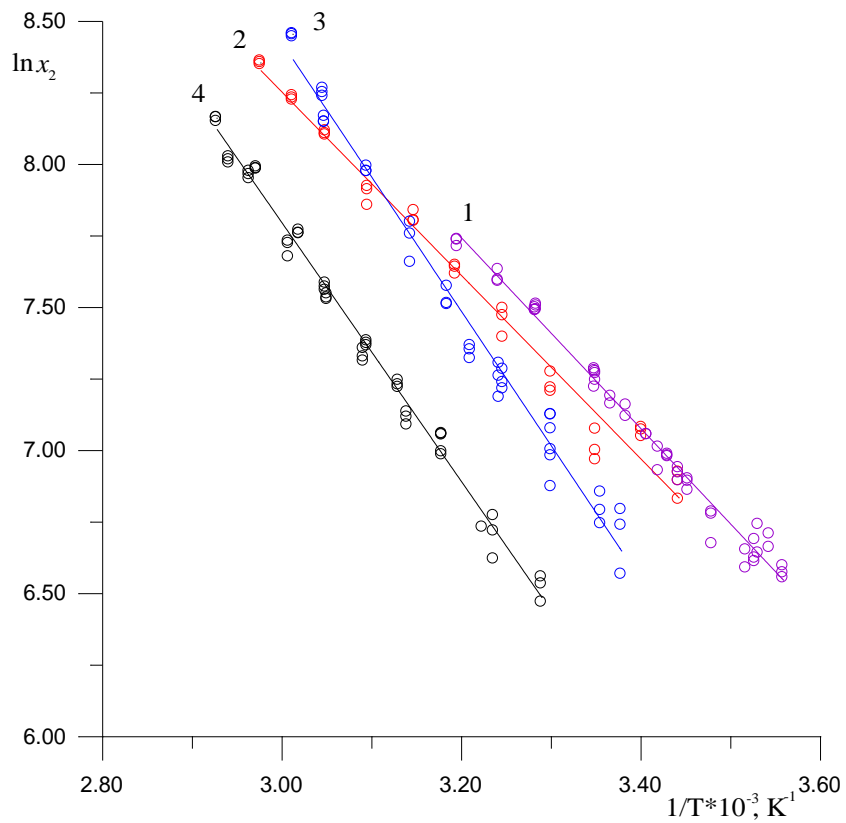


Рис. 4.4 Логарифмічна залежність розчинності IV речовини від оберненої температури в ряді розчинників: 1- 2-пропанон; 2-етилацетат; 3- 2-пропанол; 4- ацетонітрил

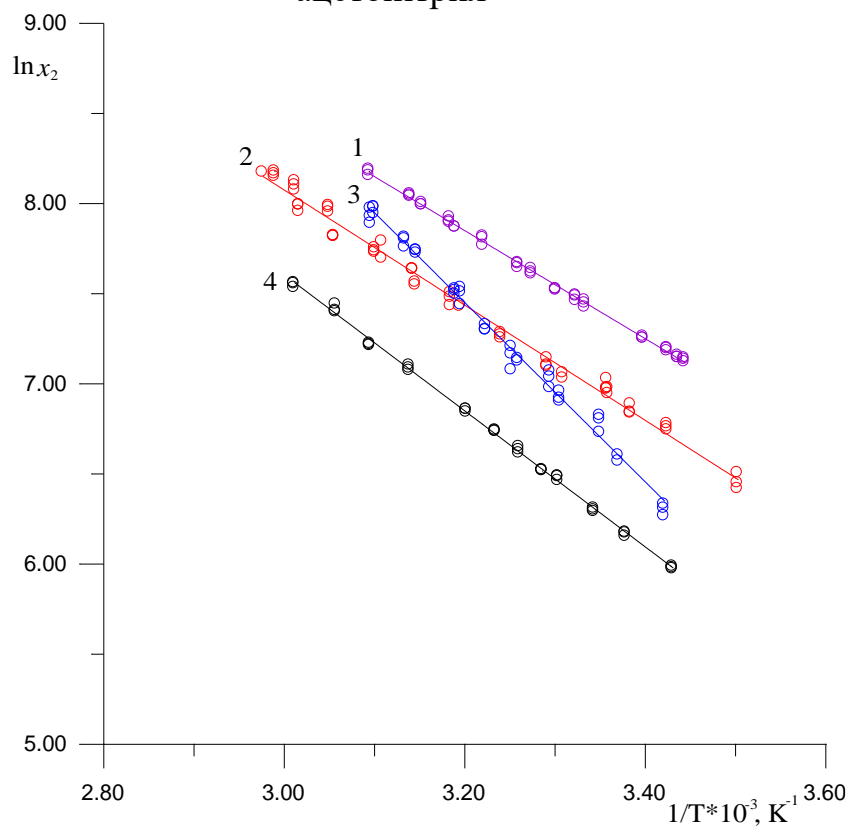


Рис. 4.5 Логарифмічна залежність розчинності V речовини від оберненої температури в ряді розчинників: 1-2-пропанон; 2-етилацетат; 3- 2-пропанол; 4- ацетонітрил

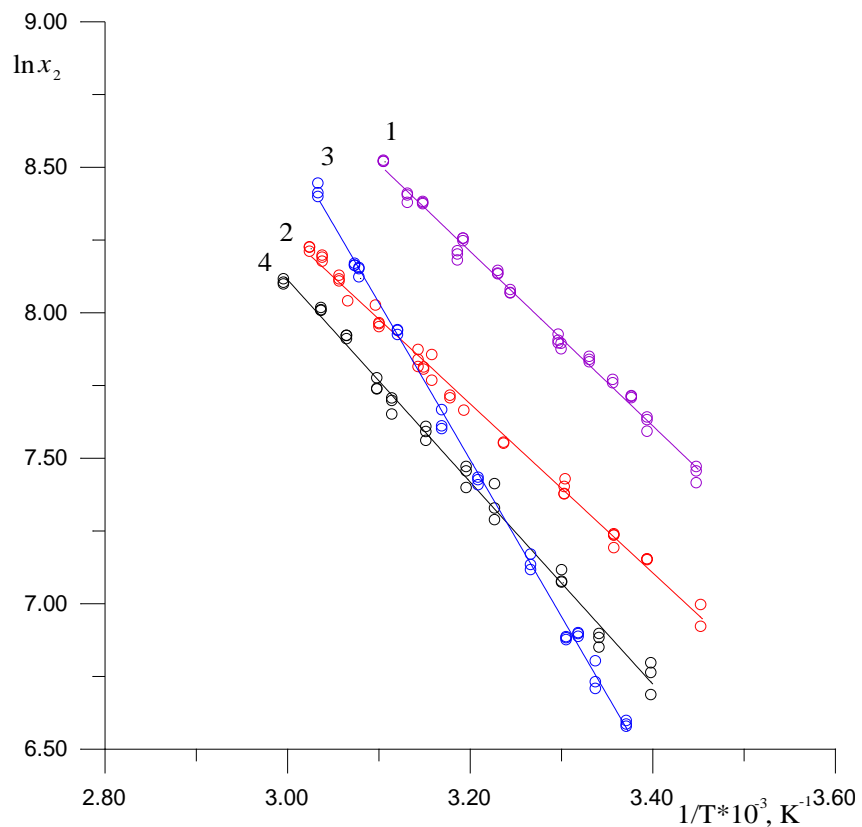


Рис. 4.6 Логарифмічна залежність розчинності VI речовини від оберненої температури в ряді розчинників: 1- 2-пропанон; 2-етилацетат; 3- 2-пропанол; 4- ацетонітрил

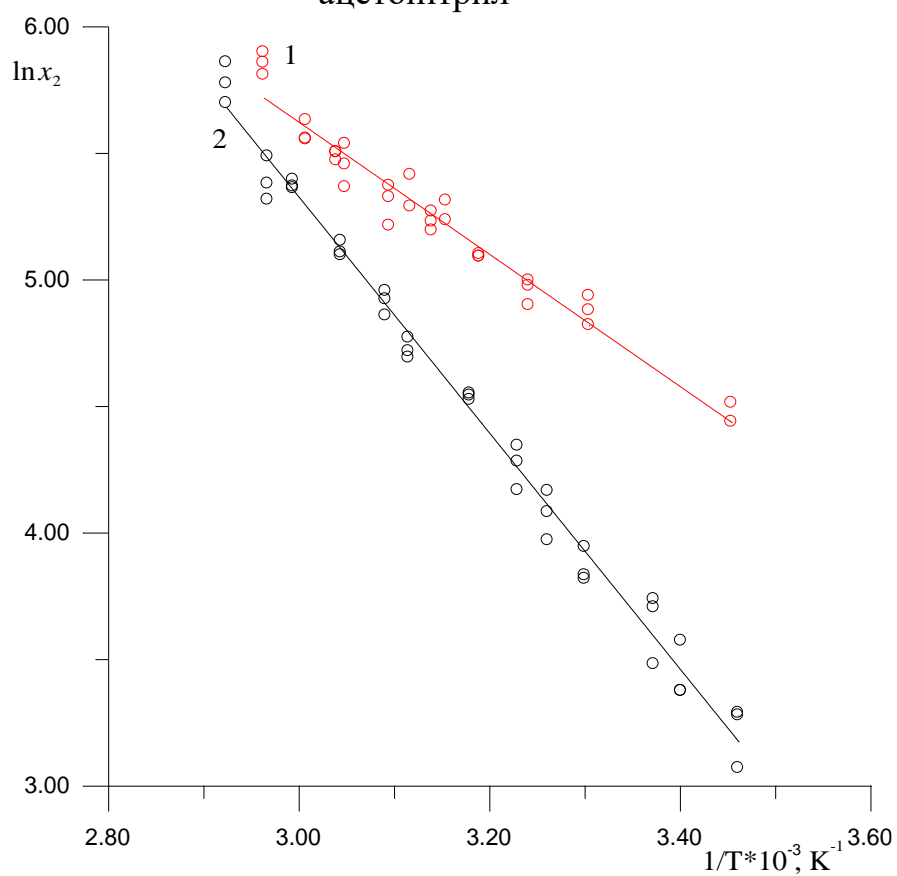


Рис. 4.7 Логарифмічна залежність розчинності VII речовини від оберненої температури в ряді розчинників: 1-етилацетат; 2-ацетонітрил



#### 4.4. Розрахунок ентальпій та ентропій розчинення

За експериментально визначеною температурною залежністю розчинності у ряді органічних розчинників обчислені коефіцієнти рівняння (4.4) та термодинамічні параметри розчинення за допомогою методу найменших квадратів [147-151].

В таблиці 4.2 є наведені коефіцієнти ( $A$ ) та ( $B$ ) лінійного рівняння 4.4 залежності розчинності досліджених естерів від температури та розраховані їх ентальпії і ентропії розчинення у відповідних розчинниках.

Таблиця 4.2

Термодинамічні параметри розчинення естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату

Розчинник	$A$	$B$	$\rho$	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$
				кДж/моль	Дж/моль·К
I -метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату					
Ацетонітрил	8,83±0,4	3620±132	0,990	30,1±1,1	43,4±3,3
Етилацетат	3,25±0,2	2892±63	0,997	24,05±0,53	27,0±1,7
Пропан-2-ол	5,86±0,32	3745±103	0,992	31,4±0,86	48,7±2,7
Пропан-2-он	4,3±0,13	3055±39	0,997	25,40±0,32	35,7±1,1
Бензен	4,85±0,16	3940±50	0,998	32,76±0,42	40,3±1,3
II -метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату					
Ацетонітрил	4,65±0,21	3633±63	0,995	30,2±0,52	38,7±1,7
Етилацетат	4,33±0,4	3324±123	0,988	27,6±1,0	36,0±3,3
Пропан-2-ол	7,64±0,2	4370±63	0,996	36,33±0,52	63,5±1,7
Пропан-2-он	2,87±0,14	2722±42	0,997	22,6±0,45	23,9±1,2
III -метил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату					
Ацетонітрил	6,37±0,3	3878±94	0,996	32,24±0,78	53,0±2,5
Етилацетат	3,0±0,33	2774±105	0,994	23,07±0,87	24,9±2,7

Пропан-2-ол	7,81±0,34	4473±106	0,993	37,19±0,88	64,9±2,8
Пропан-2-он	4,0±0,18	2904±54	0,995	24,14±0,45	33,3±1,5
Бензен	6,63±0,32	4606±98	0,995	38,29±0,81	55,1±2,7
IV -етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату					
Ацетонітрил	7,57±0,08	4532±30	0,998	37,68±0,24	62,97±0,7
Етилацетат	4,05±0,40	3205±124	0,984	26,6±1,0	33,7±3,3
Пропан-2-ол	9,79±0,44	5033±138	0,988	41,8±1,2	81,4±3,7
Пропан-2-он	4,55±0,69	3322±204	0,936	27,6±1,7	37,8±5,7
V -етил 6-метил-4-(4-метилфеніл)- 2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату					
Ацетонітрил	5,11±0,10	3772±42	0,998	31,36±0,35	42,40±0,83
Етилацетат	3,84±0,27	3195±86	0,991	26,56±0,72	31,9±2,2
Пропан-2-ол	9,56±0,42	4975±128	0,991	41,4±1,1	79,5±3,5
Пропан-2-он	3,63±0,12	2998±36	0,998	24,92±0,3	30,1±1,0
VI -етил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату					
Ацетонітрил	4,72±0,34	3474±108	0,993	28,88±0,9	39,24±2,8
Етилацетат	3,18±0,23	2905±71	0,995	24,15±0,59	26,4±1,9
Пропан-2-ол	10,72±0,13	5327±57	0,998	44,29±0,47	89,2±1,1
Пропан-2-он	3,99±0,23	2999±69	0,993	24,93±0,57	33,2±1,9
VII -етил 4-(2-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату					
Ацетонітрил	5,50±0,44	4662±139	0,988	38,8±1,2	45,7±3,7
Етилацетат	0,84±0,14	2986±45	0,998	24,83±0,37	7,0±1,2

#### 4.5. Розрахунок ентальпій та ентропій змішування

Термодинамічні характеристики розчинення твердих речовин, окрім процесу розчинення характеризують також перехід твердої кристалічної речовини в рідку фазу. Для визначення ентальпії ( $\Delta_{mix}H$ ) та ентропії ( $\Delta_{mix}S$ ) змішування твердих речовин, також потрібні їх ентальпії ( $\Delta_{fus}H$ ) та ентропії ( $\Delta_{fus}S$ ) плавлення:

$$\Delta_{sol}\bar{H} = \Delta fusH + \Delta mixH \quad (4.5)$$

$$\Delta_{sol}\bar{S} = \Delta fusS + \Delta mixS \quad (4.6)$$

Ентальпійні характеристики плавлення досліджених речовин були визначені за даними диференційно-термічного аналізу.

Одержані експериментальні дані визначені для різних температурних інтервалів. Ентальпії плавлення визначені за умов диференційно-термічного аналізу. Температури дослідів ДТА аналізу значно перевищують значення температур, за яких проводилось дослідження розчинності. Саме тому, для можливості співставлення результатів, здійснено перерахунок ентальпій та ентропій плавлення до 298,15К (табл. 4.3). В таблиці 4.3 наведені термодинамічні характеристики розчинення досліджених речовин в певному органічному розчиннику приведені до температури 298,15 К. Методики перерахунку теплових ефектів фазових переходів до 298,15 К описані в розділі 3.3.  $\Delta_{sol}H^{\circ}$  та  $\Delta_{sol}S^{\circ}$  - ентальпії та ентропії розчинення, які в свою чергу включають ентальпії  $\Delta_{mix}H^{\circ}$  та ентропії  $\Delta_{mix}S^{\circ}$  змішування компонентів розчину.

Таблиця 4.3

Термодинамічні характеристики розчинності досліджуваних тетрагідропіримідинів в органічних розчинниках за температури 298,15 К.

Розчинник	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{mix}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$	$\Delta_{mix}S^{\circ}$
	кДж/моль		Дж/моль·К	
І -метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату				
Ацетонітрил	30,1±1,1	6,3±2,2	43,4±3,3	0,5±4,9
Етилацетат	24,05±0,53	0,7±2,0	27,0±1,7	-15,1±4,3
Пропан-2-ол	31,4±0,86	8,1±2,1	48,7±2,7	6,6±4,7
Пропан-2-он	25,40±0,32	-1,8±2,2	35,7±1,1	-14,1±2,7
Бензен	32,76±0,42	9,4±1,9	40,3±1,3	-2,6±2,5
ІІ -метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату				
Ацетонітрил	30,2±0,52	-0,2±2,0	38,7±1,7	-17,0±2,8
Етилацетат	27,6±1,0	-2,8±2,1	36,0±3,3	-19,7±4,0

Пропан-2-ол	36,33±0,52	5,9±2,0	63,5±1,7	7,8±2,8
Пропан-2-он	22,60±0,45	-7,8±1,9	23,9±1,2	-31,8±2,5
III -метил 4-(4-метоксибеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату				
Ацетонітрил	32,24±0,78	3,3±1,0	53,0±2,5	-2,3±2,9
Етилацетат	23,07±0,87	-5,8±1,1	24,9±2,7	-30,4±3,1
Пропан-2-ол	37,19±0,88	8,3±1,1	64,9±2,8	9,6±3,1
Пропан-2-он	24,14±0,45	-4,8±1,0	33,3±1,5	-22,0±2,1
Бензен	38,29±0,81	9,4±1,1	55,1±2,7	-0,2±3,1
IV -етил 6-метил-2-оксо-4-беніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату				
Ацетонітрил	37,68±0,24	5,5±2,0	62,97±0,7	2,5±2,9
Етилацетат	26,6±1,0	-5,6±2,2	33,7±3,3	-26,8±4,4
Пропан-2-ол	41,8±1,2	9,66±2,3	81,4±3,7	20,9±4,7
Пропан-2-он	27,6±1,7	-4,6±2,6	37,8±5,7	-22,7±6,4
V -етил 6-метил-4-(4-метилбеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату				
Ацетонітрил	31,36±0,35	-3,54±1,74	42,40±0,83	20,05±2,18
Етилацетат	26,56±0,72	-8,34±1,85	31,9±2,2	-30,55±2,98
Пропан-2-ол	41,4±1,1	6,5±2,0	79,5±3,5	17,05±4,04
Пропан-2-он	24,92±0,3	-9,98±1,73	30,1±1,0	32,35±2,25
VI -етил 4-(4-метоксибеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату				
Ацетонітрил	28,88±0,9	-3,0±2,9	39,24±2,8	-20,8±4,4
Етилацетат	24,15±0,59	-11,35±1,25	26,4±1,9	-32,96±2,48
Пропан-2-ол	44,29±0,47	8,79±1,20	89,2±1,1	29,84±1,93
Пропан-2-он	24,93±0,57	-10,57±1,24	33,2±1,9	-26,16±2,48
VII -етил 4-(2-метоксибеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату				
Ацетонітрил	38,8±1,2	-4,3±2,1	45,7±3,7	-22,35±4,51
Етилацетат	24,83±0,37	-18,27±1,74	7,0±1,2	-61,05±2,85

Як відомо [152], величини ентальпій змішування визначаються за різницею енергій міжмолекулярних зв'язків, які утворилися в розчині та вихідних компонентів. Позитивні значення величин ентальпії змішування у дослідженому діапазоні температур та концентрацій свідчать про те, що руйнування міжмолекулярних зв'язків в індивідуальних речовинах потребує більшої витрати енергії, ніж та енергія, що виділяється в результаті утворення нових міжмолекулярних зв'язків у досліджених розчинах. Від'ємні значення ентальпії змішування, в свою чергу, свідчать про те, що внаслідок розчинення досліджуваної речовини виділяється достатня кількість енергії для розриву наявних міжмолекулярних зв'язків.

#### 4.6. Термодинамічні параметри розчинення метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в етилацетаті і бензені та їх сумішах

Нами також було визначено температурну залежність розчинності мети-6-мети-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти, крім чистих розчинників, у суміші розчинників етилацетат – бензен за наступного співвідношення 25:75, 50:50, 75:25.

Результати одержаної температурної залежності розчинення досліджених систем наведені в табл. Д1 додатку Д, та зображені на рисунку 4.8.

За експериментально визначеною температурною залежністю розчинності обчислені коефіцієнти рівняння (4.4) та термодинамічні параметри розчинення за допомогою методу найменших квадратів [147-151].

В таблиці 4.4 є наведені коефіцієнти ( $A$ ) та ( $B$ ) лінійного рівняння 4.4 залежності розчинності естерів від температури та їх ентальпії і ентропії розчинення у досліджених сумішах розчинників.

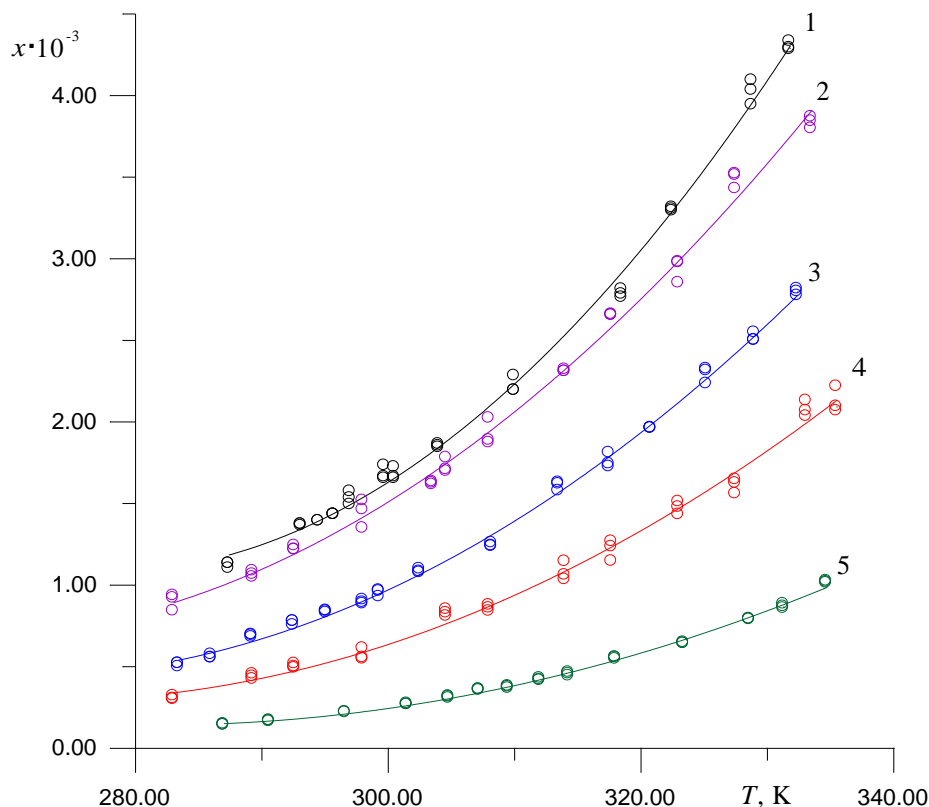


Рис.4.8 Залежність розчинності метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату від температури в органічних розчинниках та їх сумішах: 1- етилацетат; 2- етилацетат (75):бензен(25); 3- етилацетат (50):бензен(50); 4- етилацетат (25):бензен(75); 5- бензен.

Таблиця 4.4

Термодинамічні параметри розчинення метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату

Розчинник	$A$	$B$	$\rho$	$\Delta_{sol}H^0$	$\Delta_{sol}S^0$
				кДж/моль	Дж/моль·К
Етилацетат	$3,25 \pm 0,2$	$2892 \pm 63$	0,990	$24,05 \pm 0,53$	$27,0 \pm 1,7$
75:25	$2,86 \pm 0,24$	$2803 \pm 75$	0,994	$23,30 \pm 0,62$	$23,8 \pm 2,0$
50:50	$3,84 \pm 0,17$	$3230 \pm 53$	0,992	$26,85 \pm 0,44$	$31,9 \pm 1,4$
25:75	$4,11 \pm 0,32$	$3438 \pm 98$	0,993	$28,58 \pm 0,81$	$34,2 \pm 2,7$
Бензен	$4,85 \pm 0,16$	$3940 \pm 50$	0,992	$32,76 \pm 0,42$	$40,3 \pm 1,3$

Враховуючи ентальпії плавлення, які були визначені за допомогою диференційно-термічного аналізу, розрахували ентропії та ентальпії змішування для досліджених систем (Таблиця 4.5).

Таблиця 4.5

Термодинамічні параметри розчинності метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках та їх сумішах за 298,15К.

Розчинник	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{mix}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}S^{\circ}$	$\Delta_{mix}S^{\circ}$
	кДж/моль		Дж/моль·К	
етилацетат	24,05±0,53	1,0±2,0	27,0±1,7	-15,1±4,3
етилацетат (75): бензен(25)	23,3±0,62	-0,1±1,9	23,78±1,99	-19,12±2,89
етилацетат (50): бензен(50)	26,8±0,44	3,4±1,85	31,9±1,41	-11,0±2,53
етилацетат (25): бензен(75)	28,6±0,81	5,2±1,97	34,17±2,7	-8,73±3,42
бензен	32,76±0,42	9,36±1,85	40,32±1,33	-15,9±2,48

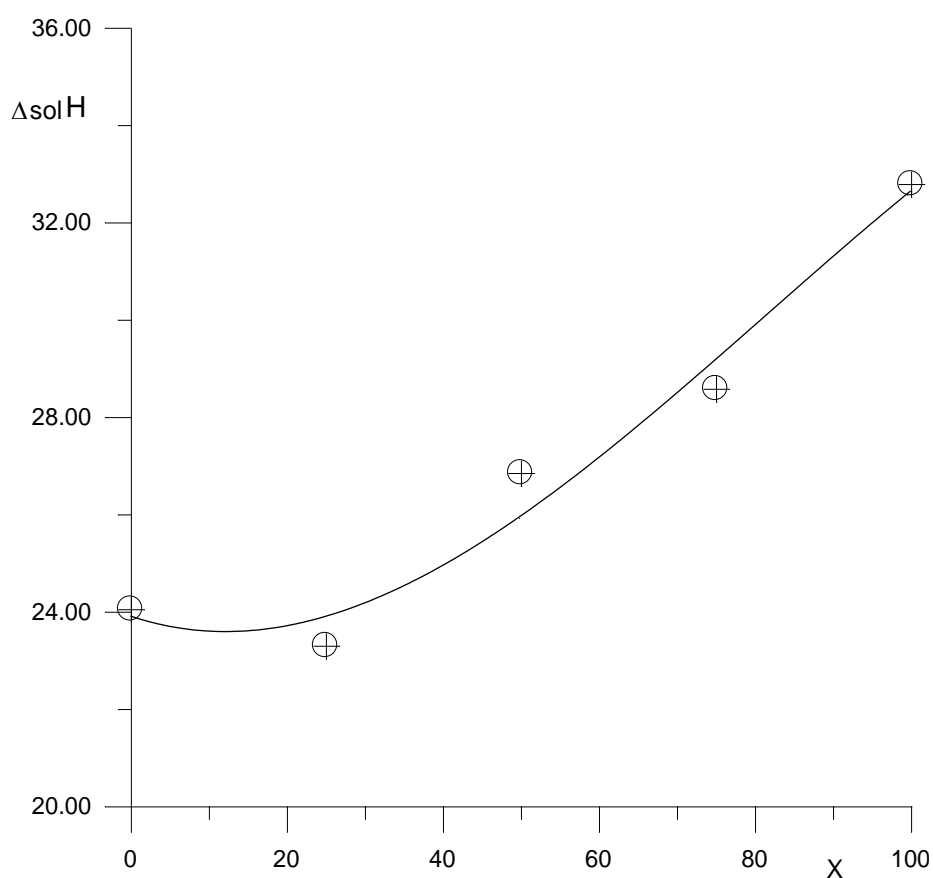


Рис.4.9 Залежність ентальпії розчинення метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату від концентрації розчинників.

Одержана залежність ентальпії розчинення метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату від співвідношення концентрацій розчинників проходить через мінімум, який відповідає концентрації бензену приблизно 15 моль%. Що може свідчити про утворення асоціаціатів між молекулами розчинників за цієї концентрації. Цей факт підтверджує встановлена авторами статті [153] наявність в цій системі близького за концентрацією азеотропу - 18 моль% за температури 323,15 К та тиску 38,064 кПа.

#### 4.7 Висновки до розділу 4

Експериментально визначено залежність розчинності естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбокстлату від температури гравіметричним методом в наступних розчинниках: пропан-2-олі, пропан-2-оні, ацетонітрилі, етилацетаті, бензені.

За даними температурної залежності розчинності досліджених сполук розраховано термодинамічні параметри розчинення та змішування, а саме:  $\Delta_{sol}H$  та  $\Delta_{sol}S$  - ентальпії та ентропії розчинення, та ентальпії  $\Delta_{mix}H$  і ентропії  $\Delta_{mix}S$  змішування компонентів розчину, а також ентальпії ( $\Delta_{fus}H$ ) та ентропії ( $\Delta_{fus}S$ ) плавлення досліджених речовин.

Встановлено, що залежність ентальпії розчинення метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату від співвідношення концентрацій розчинників етилацетат – бензен проходить через мінімум, який відповідає концентрації бензену приблизно 15 моль%.



## РОЗДІЛ 5

### АНАЛІЗ ОДЕРЖАНИХ ТЕРМОХІМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ

Експериментальне одержання термодинамічних характеристик як індивідуальних речовин так і їх розчинів є складним і тривалим процесом. Саме тому методи теоретичного розрахунку цих параметрів є надзвичайно потрібними та зручними. Але більшість цих методів базуються на експериментальних даних, тому потребують надійних термодинамічних характеристик.

У попередніх розділах для дослідженого ряду тетрагідропіримідинів було описано експериментальне визначення таких термодинамічних характеристик, як: ентальпії плавлення, випаровування, сублімації, розчинення та змішування, а також їх ентальпії згорання та утворення в конденсованій і газовій фазах.

Для синтезу будь-яких нових хімічних сполук та їх подальшого промислового використання необхідним є прогнозування термодинамічних властивостей як реагентів, так і продуктів реакції. Переважна більшість хімічних процесів відбуваються у розчинах, тому важливо знати не тільки термодинамічні властивості індивідуальних речовин, але і властивості їх розчинів, та який вплив мають характеристики речовин на властивості їх розчинів.

Головною метою та завданням цього розділу є аналіз можливості застосування адитивно-групового теоретичного методу розрахунку ентальпій утворення та дослідження впливу властивостей досліджуваних тетрагідропіримідинів і деяких органічних розчинників на термодинамічні властивості їх розчинів.

#### 5.1. Визначення ентальпійних властивостей за допомогою адитивної схеми Бенсона

За відсутності надійних експериментальних даних, про ентальпійні характеристики індивідуальних речовин, можна використовувати різноманітні теоретичні методи розрахунку цих величин. До таких методів належать, в першу

чергу, адитивно-групові методи [154]. Тому одне із завдань цього розділу – аналіз можливості застосування адитивно-групового методу розрахунку ентальпій утворення похідних тетрагідропіримідинів.

Аналіз термодинамічних властивостей органічних сполук, які схожі за будовою та складом дозволив створити теоретичні методи обчислення цих властивостей для даних речовин. Варто зазначити, що на сьогоднішній день поки не існує універсального методу розрахунку будь-якої властивості для будь-якої речовини із високою точністю. Існуючі методи мають деякі обмеження: їх можна використовувати для обчислення деяких термодинамічних властивостей або їх використання можливе лише для конкретного класу сполук.

У будь-якому адитивно-груповому методі термодинамічну константу  $Y$  (ентальпія пароутворення, утворення в газовій чи конденсованій фазі, тощо) можна представити як суму парціальних внесків окремих фрагментів [155]:

$$Y = \sum_{i=1}^m n_i X_i \quad (5.1)$$

де  $m$  – число фрагментів в молекулі досліджуваної речовини;  $n_i$  – кількість фрагментів  $i$ -того типу в молекулі;  $X_i$  – величина групового внеску (інкременту)  $i$ -того фрагменту.

За рівнянням (5.1) можна розрахувати невідомий інкремент в будь-якій адитивній схемі за умові, що сума решти інкрементів та величина  $Y$  є відомі:

$$X_j = (Y - \sum_{i=1}^{m-1} n_i X_i) / n_j \quad (5.2)$$

Для органічних оксигеновмісних сполук в більшості використовують методи розрахункових схем за атомами, враховуючи їх перше оточення. Ці схеми дають можливість охопити значну кількість ефектів у молекулах органічних речовин. Як правило, отримані результати добре відтворюють ентальпійні характеристики речовин.

Кожен інкремент ( $X_i$ ) – записують у вигляді групи, у складі якої є центральний багатовалентний атом  $i$  в дужках через дефіс - атоми першого оточення:



де С- центральний багатовалентний атом; (А)(В)(D)(Е) - атоми першого оточення.

Однією з перших ентальпійних властивостей, яку почали обчислювати за допомогою методу адитивності, отримуючи задовільні результати, була ентальпія утворення в газовій фазі. Це зумовлено тим, що в газовій фазі є мінімально виражені міжмолекулярні взаємодії речовини, які здебільшого не підпорядковуються принципу адитивності [156].

В роботі [157], залежно від принципу покладеного в основу розрахунку, виділено два основних напрямки теоретичного розрахунку. Перший базується на знаходженні невідомої властивості деякої сполуки шляхом порівняння із відомими властивостями схожих сполук. Зазвичай таке порівняння здійснюють в межах певного ряду або між гомологічними рядами сполук.

Другий напрямок ґрунтується на залежності фізико-хімічних властивостей певної сполуки від структурних елементів молекули. Важливими в цьому напрямку є питання: які властивості можна зв'язати із структурними фрагментами, та від яких структурних фрагментів справді залежить та чи інша характеристика.

Теоретичні розрахункові методи можна класифікувати, залежно від типу структурного фрагменту[158]:

- прості адитивні схеми, що використовують постійні групові внески, які відносяться до певного типу атомів (або зв'язків між атомами деякого виду);

- схеми, що враховують відмінності стану атома або зв'язку залежно від насиченості валентностей (первинні, вторинні, третинні атоми карбону та відповідні зв'язки);

- схеми, в яких приймається сталою величиною енергії зв'язку, однак існує поняття взаємодії самих зв'язків;

- схеми, в яких певним групам атомів чи зв'язків приписують постійні інкременти.

Найбільше використання для розрахунку термодинамічних параметрів органічних речовин знайшли адитивні методи, які ґрунтуються на використанні інкрементів. Тому, ми на основі отриманих експериментально значень ентальпійних величин розраховували деякі групові внески, властиві досліджуваному класові сполук і тим самим доповнили найбільшу існуючу базу даних для адитивної схеми Бенсона.

Із врахуванням значної складності міжмолекулярних взаємодій у досліджених речовинах в конденсованому стані, розрахунки проводили лише для речовин у газовій фазі, в якій мінімально проявляються і міжмолекулярні взаємодії, які, як нам уже відомо, не завжди підпорядковуються правилам адитивності.

В залежності від вибору конкретного фрагменту у молекулі можна одержати різні схеми. Метод розрахунку за груповими внесками атомів із урахуванням першого оточення дає можливість врахувати більшу кількість ефектів в молекулі, що зумовлює його використання для різних класів органічних речовин. Ця схема була використана нами для розрахунку ентальпій утворення досліджених сполук.

Таблиця 5.1

Групові внески для розрахунку ентальпій утворення досліджених тетрагідропіримідинів у газовому стані

Інкремент	$\Delta_f H^0_{298}$	Інкремент	$\Delta_f H^0_{298}$
$C - (C) (H)_3 \equiv C - (C_b) (H)_3$	-42,2	$O - (C_b) (C)$	-94,6
$C - (C_d) (H)_3 \equiv C - (O) (H)_3$		$O - (C) (CO)$	-172,8
$N - (C_d) (CO) (H) \equiv N - (C) (CO) (H)$	-18,4	$C_b - (C_b)_2 (C)$	23,0
		$C - (C) (O) (H)_2$	-35,6
$C - (N)(C)_2(H) \equiv C - (N)(C_b) (C_d)(H)$	-21,8	$C_b - (C_b)_2 (H)$	18,3
		$C_b - (C_b)_2 (O)$	-7,5
$C_{cc} - (O) (C_d)(C) \equiv C_d - (C)_2 (C_d) \equiv C_d - (N)(C_d) (C)$	45,2	$CO - (C_d) (O)$	-140,2
		$C_d - (C) (CO) (C_d)$	39,3
		$CO - (N)_2 \equiv CO - (C)_2$	-131,8

У схемі Бенсона, яку ми використали для розрахунку ентальпії утворення досліджених сполук відсутні деякі з необхідних інкрементів. Тому ми припустили, що подібні за будовою інкременти дають подібний внесок в ентальпії утворення, які ми прийняли, як тотожні.

У табл. 5.2 наведені значення ентальпій утворення в газовій фазі визначені експериментально та за розраховані допомогою адитивної схеми Бенсона ( $\Delta$  - значення різниці між розрахованими та експериментальними величинами).

Таблиця 5.2

Розраховані за адитивною схемою Бенсона та експериментально визначені ентальпії утворення тетрагідропіримідинів у газоподібному стані, кДж/моль

Речовина	$-\Delta_f H^o_{exp}$	$-\Delta_f H^o_{calc}$	$\Delta$
I	$412,7 \pm 7,7$	411,3	-1,4
II	$425,9 \pm 5,8$	444,3	18,4
III	$554,0 \pm 5,4$	569,4	15,4
IV	$446,7 \pm 7,6$	446,9	0,2
V	$455,9 \pm 8,2$	479,9	24,0
VI	$576,1 \pm 7,1$	605,0	28,9
VII	$551,9 \pm 6,3$	605,0	53,1

З даних таблиці 5.3 видно, що розраховані та експериментальні величини ентальпій утворення в газі є подібні тільки для I та IV речовин, у яких відсутні замісники біля бензольного кільця. У решти речовин спостерігається відхилення внаслідок присутності, як замісника, біля бензольного кільця метильної, або оксиметильної групи. Причому це відхилення є приблизно для речовин II, III, V, VI однаковим і становить  $21,7 \pm 4,8$  кДж/моль, що свідчить про наявність енергетичного напруження в молекулі в наслідок введення замісника в бензольне кільце.

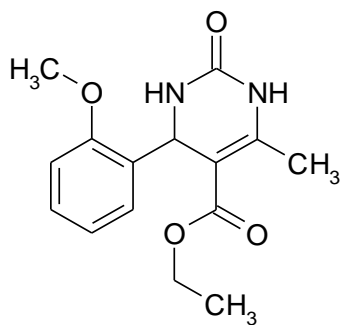


Рис.5.1. Структурна формула VII речовини.

У VII речовині відхилення значно більше і складає 53,1 кДж/моль, що свідчить про наявність додаткових зв'язків всередині молекули. Аналіз будови цієї речовини показує, що можливе існування внутрішньо молекулярного водневого зв'язку між атомом кисню приєднаного до бензольного кільця і воднем приєднаним до азоту. Величина цього зв'язку за нашими розрахунками складає  $31,4 \pm 4,8$  кДж/моль.

## 5.2. Аналіз розчинності досліджених сполук

Розчинність досліджуваного ряду сполук ми визначали в інтервалі температур 281,0-347,5 К. Для можливості порівняння та співставлення даних, за експериментальними даними ми розраховували розчинність за температури 298,15К (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Значення розчинності досліджуваних сполук у мольних частках за 298,15 К.

Речовина	Ацетонітрил	Етилацетат	Пропан-2-ол	Пропан-2-он	Бензен
	$x_2 \cdot 10^{-3}$ , мольні частки				
I	0,99±0,10	1,6±1,0	1,22±0,06	2,6±1,0	0,23±0,99
II	0,53±0,99	1,1±1,0	0,89±0,99	1,9±1,0	-
III	1,30±0,98	1,8±1,0	0,75±0,98	3,2±1,0	0,15±0,99
IV	0,48±0,98	1,2±1,0	0,83±0,97	1,4±1,0	-
V	0,53±0,96	1,03±0,98	0,79±0,99	1,6±1,0	-
VI	0,97±0,97	1,40±0,99	0,78±0,94	2,3±1,0	-
VII	0,04±0,97	0,10±0,99	-	-	-

Якщо розташувати досліджені нами речовини по зростанню розчинності в обраних розчинниках, то можна побачити, що ця послідовність практично однакова для всіх речовин:

I	Б	<АН	<Пр	<ЕА	<АЦ
II		АН	<Пр	<ЕА	<АЦ
III	Б	<Пр	<АН	<ЕА	<АЦ
IV		АН	<Пр	<ЕА	<АЦ
V		АН	<Пр	<ЕА	<АЦ
VI		Пр	<АН	<ЕА	<АЦ
VII		АН		<ЕА	

Схема 5.1. Зростання розчинності досліджуваних речовин у ряді розчинників

Послідовність дещо відрізняється тільки для III і VII речовин у них розчинність вища в ацетонітрилі ніж у пропанолі-2. Обидві ці речовини мають метокси- радикал в пара положенні біля бензольного кільця, що впливає на їх розчинність в даних розчинниках.

Для всіх речовин спостерігається краща розчинність у кисневмісних розчинниках, особливо в тих, що містять карбонільну групу. Це можна пояснити тим, що речовини, які ми розчиняли також містять карбонільну групу. В цьому ж ряду кисневмісних розчинників розчинність зростає з ростом дипольного моменту розчинника. Тобто ми можемо стверджувати, що розчинність досліджених речовин зростає з ростом дипольного моменту кисневмісного розчинника.

Деякі з досліджених сполук, в обраних нами розчинника, мають дуже близькі значення розчинності, різниця між якими значно менша ніж похибка визначення цих величин. Тому від час аналізування їх розчинності ми розділили їх на окремі групи згідно одержаних експериментальних величин. Якщо розташувати сформовані нами групи речовин в порядку збільшення розчинності у відповідному розчиннику то отримаємо наступну послідовність:

АН		II (0,53±0,99)		
	VIII (0,04±0,97)	V (0,48±0,98) VI (0,53±0,96)	I (0,99±0,10) VII (0,97±0,97)	III (1,30±0,98)
ЕА		II (1,1±1,0) V (1,2±1,0)	I (1,6±1,0) VII (1,40±0,99)	III (1,8±1,0)
	VIII (0,10±0,99)	VI (1,03±0,98)		
I-ПР		II (0,89±0,99)		
		III (0,75±0,98)		
		V (0,83±0,97)		
		VI (0,79±0,99)	I (1,22±0,06)	
		VII (0,78±0,94)		
АЦ		II(1,9±1,0) V(1,4±1,0) VI(1,6±1,0)	I(2,6±1,0) VII(2,3±1,0)	III(3,2±1,0)
				I(0,23±0,99)
				III(0,15±0,99)
Б				

Схема 5.2. Зростання величини розчинення сполук у відповідному розчиннику.

Найкращу розчинність у більшості розчинників (крім пропанолу) має III речовина, у неї також найменше значення температури плавлення, що свідчить про найменшу серед досліджених речовин енергією міжмолекулярних зв'язків в твердому стані. Наступними за розчинністю йдуть I і VI (крім пропанолу) речовини, що можна пояснити, тим, що I речовина має найменшу серед досліджених речовин молекулярну масу і відповідно найменший розмір молекул, а VI речовина, так само як і III має метаоксо- замісник в пара положенні, що свідчить про те що цей замісник в пара положенні збільшує розчинність даного класу речовин в обраних нами розчинниках.



Іншу послідовність зростання розчинності в пропанолі серед обраних розчинників можна пояснити тим що між молекулами пропанолу, що знаходиться в чистому вигляді, існують стійкі водневі зв'язки, що суттєво відрізняє його властивості від решти обраних розчинників.

Найгіршу розчинність має VII речовина, в якій є метокси замісник, в орто положення, що суттєво впливає на всі її властивості. Як підтвердження цього припущення є те, що в цієї речовини є найбільше значення температури плавлення серед досліджених речовин.

### 5.3 Аналіз отриманих ентальпій змішування

Теплота змішування відображає різницю енергій міжмолекулярних взаємодій між молекулами різнорідних та однорідних речовин в розчині, тому за її величиною можна робити висновки про інтенсивність міжмолекулярних взаємодій в розчині. Розраховані значення ентальпії та ентропії змішування наведені у табл.5.4-5.5.

Таблиця 5.4

Значення ентальпій змішування досліджуваних сполук з відповідними розчинниками

Речовина	Ацетонітрил	Етилацетат	Пропан-2-ол	Пропан-2-он	Бензен
	$\Delta H_{mix}$ , кДж/моль				
I	6,3±2,2	0,7±2,0	8,1±2,1	-1,8±2,2	9,4±1,9
II	-0,2±2,0	-2,8±2,1	5,9±2,0	-7,8±1,9	-
III	3,3±1,0	-5,8±1,1	8,3±1,1	-4,8±1,0	9,4±1,1
V	5,5±2,0	-5,6±2,2	9,66±2,3	-4,6±2,6	-
VI	-3,54±1,74	-8,34±1,85	6,5±2,0	-9,98±1,73	-
VII	-3,0±2,9	-11,35±1,25	8,79±1,20	-10,57±1,24	-
VIII	-4,3±2,1	-18,27±1,74	-	-	-

Якщо побудувати залежність ентальпії змішування від ентропії змішування, то видно що для всіх досліджених розчинів ця залежність є лінійною і спостерігається так званий компенсаційний ефект, коли зі зростанням ентропії зростає і ентальпія змішування.

Таблиця 5.5

Значення ентропії змішування досліджуваних сполук з відповідними розчинниками

Речовина	Ацетонітрил	Етилацетат	Пропан-2-ол	Пропан-2-он	Бензен
	$\Delta S_{mix}$ , кДж/моль				
I	0,5±4,9	-15,1±4,3	6,6±4,7	-14,1±2,7	-2,6±2,5
II	-17,0±2,8	-19,7±4,0	7,8±2,8	-31,8±2,5	-
III	-2,3±2,9	-30,4±3,1	9,6±3,1	-22,0±2,1	-0,2±3,1
V	2,5±2,9	-26,8±4,4	20,9±4,7	-22,7±6,4	-
VI	20,05±2,18	-30,55±2,98	17,05±4,04	32,35±2,25	-
VII	-20,8±4,4	-32,96±2,48	29,84±1,93	-26,16±2,48	-
VIII	-22,35±4,51	-61,05±2,85	-	-	-

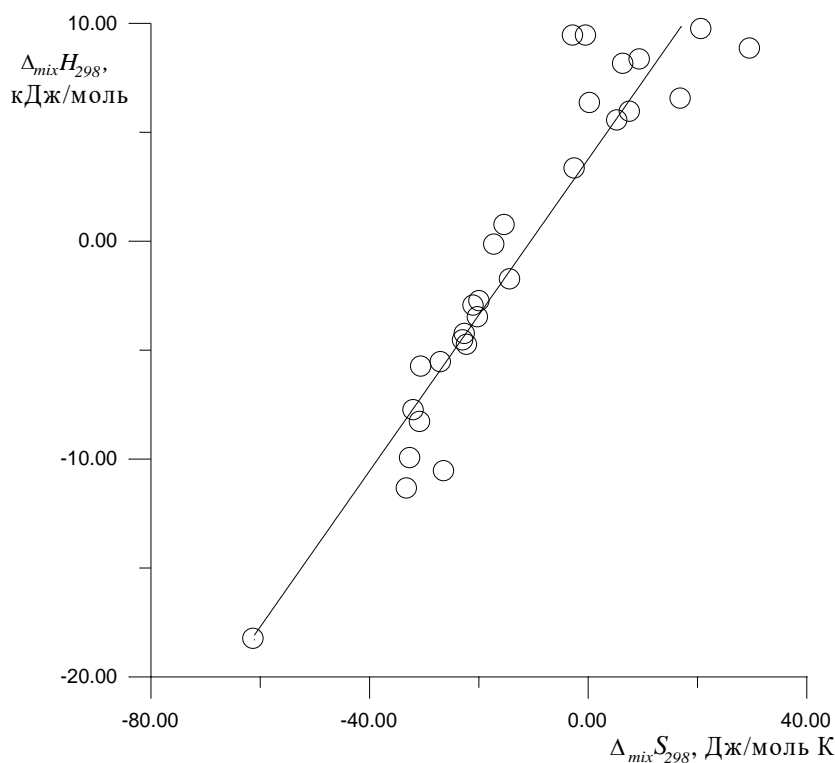


Рис.5.2. Залежність ентальпії змішування від ентропії змішування.

Якщо розташувати розчинники у порядку збільшення величини ентальпії змішування з дослідженими речовинами, то отримаємо наступну схему:

I	АЦ	< ЕА	< АН	< І-ПР	< Б
II	АЦ	< ЕА	< АН	< І-ПР	
III	ЕА	< АЦ	< АН	< І-ПР	< Б
V	ЕА	< АЦ	< АН	< І-ПР	
VI	АЦ	< ЕА	< АН	< І-ПР	
VII	ЕА	< АЦ	< АН	< І-ПР	
VIII	ЕА		< АН		

Схема 5.3. Порядок зростання ентальпії змішування для кожної сполуки у відповідних розчинниках

Зі схеми 3 видно, що практично всі речовини демонструють однакову залежність у обраних розчинниках. Найменші (і майже у всіх випадках від'ємні) значення ентальпій змішування спостерігаються при утворенні розчинів з пропанолом та етилацетатом, що свідчить про утворення більш міцних зв'язків в розчині порівняно з індивідуальними речовинами. Це на нашу думку може бути пояснене присутністю карбонільної групи в цих розчинниках і в досліджених речовинах. Для речовин I, II, VI ентальпії змішування на відміну від інших речовин дещо більша в етилацетаті (приблизно 1 кДж/моль), і хоча ця величина співмірна з похибкою експерименту, все ж таки це можна пояснити тим, що ці речовини мають метокси радикал біля бензольного кільця. Для решти розчинників, що не містять карбонільної групи ентальпія змішування зростає в ряду:

Ацетонітрил – пропанол – бензен

В цьому ж ряду зменшується дипольний момент розчинників і їх діелектрична провідність, тобто ми можемо стверджувати, що для неподібних за структурою молекул на досліджені речовини розчинників ентальпії змішування зростає зі зменшенням їх полярності, а отже зв'язки що утворюються в розчині між різнорідними молекулами стають більш енергетично слабкими.

Якщо розташувати розчинники у порядку збільшення величини ентальпії змішування, то отримаємо наступну схему:

АЦ		VII	VI	II	III	V	I
ЕА	VIII	VII	VI	III	V	II	I
АН	VIII	VII	VI	II	III	V	I
I-ПР		II	VI	I	III	VII	V

Схема 5.4. Порядок зростання ентальпії змішування для кожної сполуки у відповідних розчинниках

Ентальпії змішування для всіх розчинів в пропанолі додатні, що свідчить про те, що зв'язки, що утворюються не здатні компенсувати розрив водневих зв'язків. Крім того послідовність зростання ентальпії змішування в пропанолі відрізняється від решти розчинників, на нашу думку, із-за наявності в даному розчинникові водневих зв'язків.

Ентальпії змішування з бензолом нами визначено тільки для двох розчинів, причому значення вийшли майже однакові в межах точності експерименту. Ці значення є додатні, тому що неполярні молекули бензолу не здатні утворити сильних зв'язків з молекулами з полярними молекулами речовин, що розчиняються.

Для аналізу впливу властивостей досліджених сполук ми розділили їх на дві групи: метил- та етил- тетрагідропірідини.

Етил- похідні для пропанону, етилацетату і ацетонітрилу вкладаються в одну схему

VIII VII VI V

В цій послідовності зростає молекулярна маса речовин і розмір їх молекул. Тобто можемо зробити висновок, що для етил- похідних досліджених сполук ентальпії змішування зменшується з ростом молекулярної маси, що свідчить про значний вплив дисперсійних взаємодій в розчинах, що утворюються.

Ентальпії змішування метил- похідних в пропаноні, етилацетаті і ацетонітрилі вкладаються в наступну схему:

АЦ	II	III	I
ЕА	III	II	I
АН	II	III	I

Схема 5.5. Порядок ентальпії змішування для метил-похідних в пропаноні, етилацетаті і ацетонітрилі

Було би логічним припустити, що метил- похідні будуть себе поводити аналогічно до етил похідних, але з цієї схеми випадає III речовина, яка в таких полярних розчинниках, як пропанон-2 (ацетон) та ацетонітрил, розчиняється з меншим значення ентальпії змішування. Ймовірно, що причиною цього також як і інших відхилень для цієї речовини є метокси- група в пара положенні.

#### 5.4 Висновки до розділу 5

В цьому розділі була проведена порівняльна характеристика сучасних адитивних методів обчислення ентальпії утворення в газовій фазі. Проведений аналіз довів можливість використання адитивних схем для розрахунку термодинамічних параметрів досліджуваного класу сполук.

Виявлені відхилення між розрахунковими та експериментальними величинами ентальпій сполук дозволили зробити висновки про наявність додаткових внутрішньо молекулярних зв'язків.

Проаналізовано вплив властивостей обраних органічних розчинників та досліджених речовин на їх розчинність.

Проведено аналіз залежності ентальпії змішування від властивостей обраних органічних розчинників та досліджених речовин.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше експериментально визначені ентальпії згорання, утворення, плавлення, випаровування та сублимації для семи похідних тетрагідропіримідин-5-карбоксилату. Вперше визначено температурну залежність розчинності цих сполук у органічних розчинниках: пропан-2-оні, пропан-2-олі, ацетонітрилі, бензені та етилацетаті.
2. Проаналізована можливість застосування адитивних схем для розрахунку ентальпій утворення в газоподібному стані похідних тетрагідропіримідин-5-карбоксилату. Показано, що наявність метильної, або оксиметильної групи біля бензольного кільця в пара, або мета положенні створює додаткове енергетичне напруження в молекулі яке становить  $21,7 \pm 4,8$  кДж/моль.
3. Різниця між ентальпією утворення етил 4 - ( 2 - метоксифеніл) - 6 - метил - 2 - оксо - 1,2,3,4- тетрагідропіримідин - 5 - карбоксилату визначеною експериментально і розрахованою за схемою Бенсона вказує на можливе існування внутрішньо молекулярного водневого зв'язку, величина якого складає  $31,4 \pm 4,8$  кДж/моль.
4. Встановлено, що всі досліджені речовини мають кращу розчинність у кисневмісних розчинниках, особливо в тих, що містять карбонільну групу. Доведено, що розчинність досліджених речовин зростає з ростом дипольного моменту кисневмісного розчинника.
5. Встановлено, що найбільшу і найменшу розчинність у досліджених розчинниках мають III і VII речовини, які мають відповідно найменшу і найбільшу температури плавлення.
6. Встановлено, що для розчинників, що не містять карбонільної групи ентальпія змішування зростає зі зменшенням їх полярності, а отже зв'язки що утворюються в розчині між різнорідними молекулами стають більш енергетично слабкими.
7. Встановлено, що ентальпія змішування досліджених речовин з пропаном та етилацетатом має від'ємні значення, що свідчить про

утворення більш міцних зв'язків в розчині порівняно з індивідуальними речовинами. Це пов'язано з присутністю карбонільної групи в цих розчинниках і в досліджених речовинах. Ентальпії змішування для всіх речовин в пропанолі додатні, що свідчить про те, що міжмолекулярні зв'язки, що утворюються в розчині не здатні компенсувати розрив водневих зв'язків між молекулами пропанолу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Руководство для публикации данных по термодинамике // Журнал физической химии. – 1973. – Т. 47 – №9. – С. 2459–2465.
2. Muhlbauer, Andre. Phase Equilibria: Measurement & Computation / Muhlbauer, Andre. – CRC press, 1997. – 200 p.
3. Ames B. N. Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of aging / Ames B. N., Shigenaga M. K., Hagen T. M. // Natl Acad Sci USA. – 1993. – Vol. 90, №17. – P. 7915–7922.
4. Hertog M. G. Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study / Hertog M. G., Feskens E. J., Hollman P. C., Katan M.B., Kromhout D. // Lancet. – 1993. – Vol. 342. – P. 1007–1011.
5. Temple N. J. Fruit, vegetables, and the prevention of cancer—research challenges / Temple N. J., Gladwin K. K. // Nutrition. – 2003. – Vol. 19. – P. 467–470.
6. Peters U. Serum lycopene, other carotenoids, and prostate cancer risk: a nested case-control study in the prostate, lung, colorectal, and ovarian cancer screening trial / Peters U., Leitzmann M. F., Chatterjee N., Wang Y., Albanes D., Gelmann E. P., Friesen M. D., Riboli E., Hayes R. B. // Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. – 2007. – Vol. 16. – P. 962–968.
7. Kappe O. C. Biologically active dihydropyrimidones of the Biginelli-type – a literature survey / Kappe O. C. // Eur. J. Med. Chem. – 2000. – Vol. 35. – P. 1043–1052.
8. Magerramov A. M. Synthesis and antioxidative properties of some 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones (thiones) / Magerramov A. M., Kurbanova M. M., Abdinbekova R. T., Rzaeva I. A., Farzaliev V. M., Allakhverdiev M. A. // Russ J Appl Chem. – 2006. – Vol. 79. – P. 787–790.
9. Stefani H. A. Dihydropyrimidin-(2H)-ones obtained by ultrasound irradiation: a new class of potential antioxidant agents / Stefani H. A., Oliveira C. B., Almeida R. B. [et al.] // Eur J Med Chem. – 2006. – Vol. 41. – P. 513–518.
10. Barrow J. C. In vitro and in vivo evaluation of dihydropyrimidinone C-5 amides as potent and selective  $\alpha 1A$  receptor antagonists for the treatment of benign prostatic



- hyperplasia / Barrow J. C., Nantermet P. G., Selnick H. G. [et al.] // *J Med Chem.* – 2000. – Vol. 43. – P. 2703–2718.
11. Atwal K. S. 3-Carbamoyl-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydro- 6-methyl-5-pyrimidine carboxylic acid esters as orally effective antihypertensive agents / Atwal K. S., Swanson B. N., Unger S. E. [et al.] // *J Med Chem.* – 1991. – Vol. 34. – P. 806–811.
  12. Rovnyak G. C. Basic 3-substituted-4-aryl-1,4-dihydropyrimidine-5-carboxylic acid esters. Potent antihypertensive agents / Rovnyak G. C., Atwal K. S., Hedberg A. [et al.] // *J Med Chem.* – 1992. – Vol. 35. – P. 3254–3263.
  13. Mayer T. U. Small-molecule inhibitor of mitotic spindle bipolarity indentified in a phenotype-based screen / Mayer T. U., Kapoor T. M., Haggarty S. J. [et al.] // *Science.* – 1999. – Vol. 286. – P. 971–974.
  14. Haggarty S. J. Dissecting cellular processes using small molecules: identification of colchicine-like, taxollike and other small molecules that perturb mitosis / Haggarty S. J., Mayer T. U., Miyamoto D. T. [et al.] // *Chem Biol.* – 2000. – Vol. 7. – P. 275–286.
  15. Patil A. D. Novel alkaloids from the sponge *Batzella* sp.: inhibitors of HIV gp120-human CD4 binding / Patil A. D., Kumar N. V., Kokke W. C. [et al.] // *J Org Chem.* – 1995. – Vol. 60. – P. 1182.
  16. Matthews J. M. Discovery of a dihydropyrimidine series of molecules that selectively mimic the biological actions of calcitonin / Matthews J. M., Liotta F., Hageman W. [et al.] // *Bioorg Med Chem.* – 2004. – Vol. 14. – P. 1155–1159.
  17. Singh B. K., Mishra M., Saxenaa N. Synthesis of 2-sulfanyl-6-methyl-1,4-dihydropyrimidines as a new class of antifilarial agents / Singh B. K., Mishra M., Saxenaa N. [et al.] // *Eur J Med Chem.* – 2008. – Vol. 43. – P. 2717–2723.
  18. Gangwar N. 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one derivatives: Organocatalysed microwave assisted synthesis and evaluation of their antioxidant activity / Gangwar N., Kasana V. K. // *Med Chem Res.* – 2012. – Vol. 21. – P. 4506–4511.
  19. Biginelli P. // *Gazz. Chim. Ital.* –1893. – № 23. – P. 360–413.

20. Ahmed B. A. Green Synthesis and Biological Effect of Some Dihydropyrimid-2-One/Thiones / Ahmed B. A., Yahiya O. M., Thanoon I. A.-J. // *Int. J. of Rec. Res. and Rev.* – 2017. – Vol. X. – № 3. – P. 1–4.
21. Atwal K. Dihydropyrimidine calcium channel blockers: 2-heterosubstituted 4-aryl-1,4-dihydro-6-methyl-5-pyrimidinecarboxylic acid esters as potent mimics of dihydropyridines / Atwal K., Rovnyak G.C., Schwartz J [et al.] // *J. Med. Chem.* – 1990. – Vol. 33. – P. 1510–1515.
22. Janis, R. A. Drug action and cellular calcium regulation / Janis R. A., Silver P. J., Triggle D. // *Adv. Drug Res.* – 1987. – Vol. 16. – P. 309–591.
23. Bossert F. 1,4-Dihydropyridines—a basis for developing new drugs / Bossert F., Vater W. // *Med. Res. Rev.* – 1989 – Vol. 9. – P. 291–324.
24. Khanina E.L. Synthesis and pharmacological investigation of some derivatives of 1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid / Khanina E.L., Siliniece G., Ozols J. // *Khim.-Farm. Zh.* – 1978 – Vol. 12. – P. 72–74.
25. Kastron V.V. Fluorine-containing derivatives of 1,2,3,4-tetrahydropyrimidine: Synthesis and pharmacological activity / Kastron V.V., Vitolin R.O., Khanina E.L. [et al.] // *Khim. Farm. Zh.* – 1987. – Vol. 21. – P. 948–952.
26. Vitolina R. A new vasodilator — The calcium antagonist foridon / Vitolina R., Kimenis A. // *Pharm. Chem. J.* – 1989. – Vol. 23. – P. 608–611.
27. Khansolepatil G. A New and Facile Method for the Synthesis of Phenyldihydropyrimidines with its Substituted Derivatives and Their Microbial Evaluation / Khansolepatil G. // *Int. J. of Res. in Pharm. and Biomed. Sciences.* – 2013. – Vol. 4. – № 3. – P. 943–949.
28. Vembu S., Gopalakrishnan M. Synthesis, characterization and antimicrobial screening of novel bis-2-aminopyrimidines / Vembu S., Gopalakrishnan M. // *J. of Pharm. Res.* – 2014. – Vol. 8. – № 4. – P. 548-551.
29. Cho H. Dihydropyrimidines: novel calcium antagonists with potent and long-lasting vasodilative and anti-hypertensive activity / Cho H., Ueda M., Shima K. [et al.] // *J. Med. Chem.* – 1989. – Vol. 32. – P. 2399–2406.

30. Vessally E. Green and recyclable sulfonated graphene and graphene oxide nanosheet catalysts for the syntheses of 3, 4-dihydropyrimidinones / Vessally E., Hassanpour A., Hosseinzadeh-Khanmiri R. [et al.] // Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. – 2017. – Vol. 148. – № 2. – P. 321-326.
31. Atwal K.S. Dihydropyrimidine calcium channel blockers. II. 3-Substituted-4-aryl-1,4-dihydro-6-methyl-5-pyrimidinecarboxylic acid esters as potent mimics of dihydropyridines / Atwal K.S., Rovnyak G.C., Kimball S.D. [et al.] // J. Med. Chem. – 1990. – Vol. 33. – P. 2629–2635.
32. Jordan A. Tubulin as a target for anticancer drugs: agents which interact with the mitotic spindle / Jordan A., Hadfield J.A., Lawrence N.J., McGown A.T. // Med. Res. Rev. – 1998. – Vol. 18. – P. 259–296.
33. McKinstry D.W. Studies on the chemotherapy of experimental virus infections. I. The effect of certain pyrimidine derivatives on experimental murine poliomyelitis / McKinstry D.W., Reading E.H. // J. Franklin Inst. – 1944. – Vol. 237. – № 5 – P. 422–431.
34. Hurst E.W. Two new synthetic substances active against viruses of the psittacosis-lymphogranulomatrachoma group / Hurst E.W., Hull R. // J. Med. Pharm. Chem. – 1961. – Vol. 3. – P. 215–229.
35. Hurst E.W. Experimental chemotherapy of infection with agents of the psittacosis-lymphogranuloma-trachoma group / Hurst E.W., Ann. N.Y. // Acad. Sci. – 1962. – Vol. 98. – P. 275–286.
36. Windholz M. The Merck Index, Merck & Co. Inc., Rahway / Windholz M., Budavari S., Blumetti R. F., & Otterbein E. S. // NJ. – 1983. – 1051.
37. Matsuda T. Chemistry of biologically active dihydropyrimidones of Biginelli type compounds / Matsuda T., Hirao I. // Nippon Kag. Zass. – 1965. – Vol. 86. – P. 1195–1197.
38. Kumar B.R.P. Novel Biginelli dihydropyrimidines with potential anticancer activity: A parallel synthesis and CoMSIA study / Kumar B.R.P., Sankar G., Baig R.B.N. [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2009. – Vol. 44. – P. 4192–4198.

39. Russowsky D. Synthesis and differential antiproliferative activity of Biginelli compounds against cancer cell lines: monastrol, oxo-monastrol and oxygenated analogues / Russowsky D., Canto R. F., Sanches S. A. [et al.] // *Bioorg. Chem.* – 2006. – Vol. 34. – № 4. – P. 173-182.
40. Bokaeva S.S. Effects of some pyrimidine derivates on the growth of transplanted tumors in animals / Bokaeva S.S. // *Tr. Kaz. Nauch.-Issled. Inst.-Onkol. Radiol.* – 1967. – Vol. 3. – P. 305–309.
41. Deshmukh M.B. An efficient, simple, one pot synthesis of dihydropyrimidine-2 (1H) ones using phosphorus pentoxide / Deshmukh M.B., Anbhule P.V., Jadhav S.D. [et al.] // *Ind. J. of Chem.* – 2007. – Vol. 46B. – P. 1545–1548.
42. Tozkoparan B. Synthesis of some thiazolo[3,2-b]-1,2,4-triazole-5(6H)-ones as potential platelet aggregation inhibitors / Tozkoparan B., Akgu'n H., Ertan M. [et al.] // *Arch. Pharm.* – 1995. – Vol. 328. – P. 169–173.
43. Orru R. V. A. Recent Advances in Solution-Phase Multicomponent Methodology for the Synthesis of Heterocyclic Compounds / Orru R. V. A., Greef M. // *Synthesis.* – 2003. – Vol. 10 – P. 1471-1499.
44. Horton D. A. The Combinatorial Synthesis of Bicyclic Privileged Structures or Privileged Substructures / 44. Horton D. A., Bourne G. T., Smythe M. L. // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103. – № 3. – 893–930.
45. Tozkoparan B., Ertan M., Krebs B. Condensed Heterocyclic Compounds: Synthesis and Antiinflammatory Activity of Novel Thiazolo[3,2-a]pyrimidines / Tozkoparan B., Ertan M., Krebs B. [et al.] // *Arch. Pharm. Med. Chem.* – 1998. – Vol. 331. – P. 201– 206.
46. Tozkoparan B. Synthesis and anti-inflammatory activities of some thiazolo[3,2-a]pyrimidine derivatives / Tozkoparan B., Ertan M., Kelicen P. [et al.] // *Farmaco.* – 1999. – Vol. 54. – P. 588–593.
47. Bo'zsing D. Kova'cs Synthesis and pharmacological study of new 3,4-dihydro-2H,6H-pyrimido-[2,1-b][1,3]thiazines / Bo'zsing D., Soha'r P., Gigler G., Kova'cs // *Eur. J. Med. Chem.* – 1996. – Vol. 31. – P. 663–668.

48. Sadanandem Y.S. Synthesis and biological evaluation of new 3,4-dihydro-6-methyl-5-N-methyl-carbamoyl-4-(substituted phenyl)-2(1H)pyrimidinones and pyrimidinethiones / Sadanandem Y.S., Shetty M.M., Diwan P.V. // *Eur. J. Med. Chem.* – 1992. – Vol. 27. – P. 87–92.
49. Wichmann J., Structure-activity relationships of substituted 5H-thiazolo[3,2-a]pyrimidines as group 2 metabotropic glutamate receptor antagonists / Wichmann J., Adam G., Kolczewski S. [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1999. – Vol. 9. – P. 1573–1576.
50. Ghorab M.M. Synthesis and radiation stability of novel thiazolopyrimidines with expected antifungal activity / Ghorab M.M., Mohamed Y.A., Mohamed S.A., Ammar Y.A. // *Phosph. Sulf. Silic. Relat. Elem.* – 1996. – Vol. 108. – P. 249–256.
51. Volochnyuk D. M. Approach to the Library of Fused Pyridine-4-carboxylic Acids by Combes-Type Reaction of Acyl Pyruvates and Electron-Rich AminoHeterocycles / Volochnyuk D. M., Ryabukhin S. V., Plaskon A. S. [et al.] // *J. Comb. Chem.* – 2010. – Vol. 12. – P. 510–517
52. Budde W.L. Analytical mass spectrometry of herbicides / Budde W.L. // *Mass Spectrom. Rev.* – 2003. – Vol. 23. – P. 1–24.
53. Higashio Y. Heterocyclic compounds such as pyrrole, pyridines, pyrrolidine, piperidine, indole, imidazol and pyrazines / Higashio Y., Shoji T. // *Appl. Catal. A* – 2004. – Vol. 260. – P. 251–259.
54. Ribeiro da Silva M. D. M. C. Thermodynamic Properties of Three Pyridine Carboxylic Acid Methyl Ester Isomers / Ribeiro da Silva M. D. M. C., Freitas V. L. S., Santos L. M. N. B. F. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P. 580-585.
55. Pedley J. B. Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds / Pedley J. B. // *Thermodynamics Research Center: College Station, TX.* – 1994. – Vol 1.
56. Ribeiro da Silva M. D. M. C. Enthalpies of combustion of the pyridine N-oxide derivatives: 4-methyl-, 3-cyano-, 4-cyano-, 3-hydroxy-, 2-carboxy-, 4-carboxy-, and 3-methyl-4-nitro, and of the pyridine derivatives: 2-carboxy-, and 4-carboxy-. The dissociation enthalpies of the N-O bonds / Ribeiro da Silva M. D. M. C., Matos

- M. A. R., Vaz M. C. [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 1998, – Vol. 30. – P. 869-878.
57. Bickerton J. Enthalpies of combustion of the three aminopyridines and the three cyanopyridines / Bickerton J., Pilcher G., Al-Takhin G. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1984. – Vol. 16. – P. 373-378.
58. Freitas V. L. S. Standard molar enthalpies of formation of the acetylpyridine isomers / Freitas V. L. S., Oliveira L. I. P., Ribeiro da Silva M. D. M. C. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – Vol. 39, №1. – P. 39–43.
59. Roux M. V. Enthalpy of formation of methyl benzoate: calorimetry and consequences / Roux M. V., Temprado M., Da'valos J. Z. [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4. – P. 3611-3613.
60. Shahawy A. S. Hydrogen bonds affecting the structure of picolinic and anthranilic acids / Shahawy A. S., Seleim M. M., Saleh M. S. J. // *Proc. Pak. Acad. Sci.* – 1988. – Vol. 25. – P. 81-89.
61. Matos M. A. R. Thermochemical and Theoretical Studies of Dimethylpyridine-2,6-dicarboxylate and Pyridine-2,3-, Pyridine-2,5-, and Pyridine-2,6-dicarboxylic Acids / Matos M. A. R., Morais V. M. F., Ribeiro da Silva M. D. M. C. [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 50. – P. 1184-1191.
62. Galvão T. L. P. Energetics of aminomethylpyrimidines: An examination of the aromaticity of nitrogen heteromonocyclic derivatives / Galvão T. L. P., Ribeiro da Silva M. D. M. C., Ribeiro da Silva M. A.V. // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2013. – Vol. 62. – P. 186–195.
63. Chickos J.S. Phase Transition Enthalpy Measurements of Organic and Organometallic Compounds. Sublimation, Vaporization and Fusion Enthalpies From 1880 to 2015. Part 1. C1 - C10 / Chickos J.S., Acree Jr. W.E. // *J. of Phys. and Chem. Ref. Data* – 2016. – Vol. 45. – 033101.
64. Ribeiro da Silva M. A. V. Thermochemistry of Substituted Pyridines and Analogous Heterocycles: the Enthalpic Increments for a Group Additivity Scheme / Ribeiro da Silva M. A. V. // *Pure Appl. Chem.* – 1999. – Vol. 71. – P. 1257- 1265.

65. Palafox M.A. Relationships observed in the structure and spectra of uracil and its 5-substituted derivatives / Palafox M.A., Tardajos G., Guerrero-Martinez A. [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part A* – 2010. – Vol. 75. – № 4. – P. 1261–1269.
66. Noll S. Synthesis of modified pyrimidine bases and positive impact of chemically reactive substituents on their in vitro antiproliferative activity / Noll S., Kralj M., Suman L. [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2009. – Vol. 44. – P. 1172–1179.
67. Taqui Khan B. Mixed ligand complexes of ruthenium(III)edta with pyrimidines / Taqui Khan B., Annapoorna K. // *Inorg. Chim. Acta* – 1990. – Vol. 171. – P. 157–163.
68. Srivastav N.C. Studies on acyclic pyrimidines as inhibitors of mycobacteria / Srivastav N.C., Manning T., Kunimotob D.Y., Kumar R. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 15. – P. 2045–2053.
69. Mischczak-Zaborska E. The Activity of Thymidine Phosphorylase Obtained from Human Uterine Leiomyomas and Studied in the Presence of Pyrimidine Derivatives / Mischczak-Zaborska E., Woz´ niak K., Naturforsch Z. // Department of Biochemistry, Institute of Physiology and Biochemistry, Medical University of Lodz, [C] – 1997. – Vol. 52. – P. 670–675.
70. Langen P. Inhibition of thymidine phosphorylase by 6-aminothymine and derivatives of 6-aminouracil / Langen P., Etzold G., Barwolff D., Preussel B. // *Biochem. Pharm.* – 1967. – Vol. 16. – P. 1833–1837.
71. Serfoglul Z. Cent. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some new phenylazo-6-aminouracil / Serfoglul Z., Ertan N. // *Eur. J. Chem.* – 2008. – Vol. 6. – № 1. – P. 81–88.
72. Brown D. J. Pyrimidines and their Benzo Derivatives, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* / D. J. Brown. – Oxford-NewYork, 1984. – 57-155 p.
73. Mustafa A.A. Study on the Renal and Cardiovascular Activities of Aminouracil Derivatives / Mustafa A.A., Alhaider A.A., Hijazi A.A. // *Pharm. Res.* – 1989. – Vol. 6. – № 5. – P. 394–398.
74. Bernier J. 5-Cinnamoyl-6-aminouracil derivatives as novel anticancer agents. Synthesis, biological evaluation, and structure-activity relationships / Bernier J.,

- Henichart J., Warin V., Trentesaux Ch., Jardillier J.C. // *J. Med. Chem.* – 1985. – Vol. 28. – P. 497–502.
75. Nesterov V.M. Improved synthesis of 6-aminouracil / Nesterov V.M., Kucherya L.A., Tretyakova L.A., Markitantova L.I. // *Pharm. Chem. J.* – 1981. – Vol. 15. – P. – 591–592.
76. Mol C.D. Crystal structure and mutational analysis of human uracil-DNA glycosylase: structural basis for specificity and catalysis / Mol C.D., Arvai A.S., Slupphaug G. [et al.] // *J. Cell.* – 1995. – Vol. 80. – P. 869–878.
77. Dobritzsch D. Crystal structure of dihydropyrimidine dehydrogenase, a major determinant of the anti-cancer drug 5-fluorouracil / Dobritzsch D., Scheider G., Schnackerz K., Lingvist Y. // *EMBO J.* – 2001. – Vol. 20. – P. 650–660.
78. Zielenkiewicz W. Partial Molar Volumes of Aqueous Solutions of Some Halo and Amino Derivatives of Uracil / Zielenkiewicz W., Poznan´ski J., Zielenkiewicz A. // *J. Solution Chem.* – 2000. – Vol. 29. – P. 757–769.
79. Zielenkiewicz W. Molar Heat Capacities of Aminouracils by Differential Scanning Calorimetry / Zielenkiewicz W., Szturner P. // *J. Chem. Eng. Data* – 2007. – Vol. – 52. – P. 624–626.
80. Zielenkiewicz W. Vapor Pressures, Molar Enthalpies of Sublimation, and Molar Enthalpies of Solution in Water of Selected Amino Derivatives of Uracil and 5-Nitrouracil / Zielenkiewicz W., Szturner P., Kamin´ski M. // *J. Chem. Eng. Data* – 2003. – Vol. 48. – P. 1132–1136.
81. Nabavian P.M. Thermodynamique de composés azotés. II. Etude thermo-chimique des acides aminobenzoïques, de la pyrimidine, de l'uracile et de la thymine / Nabavian P.M., Sabbah R., Chastel R., Laffitte M. // *J. Chim. Phys.* – 1977. – Vol. 74. – P. 115–126.
82. Szturner P. Vapour pressures, molar enthalpies of sublimation and molar enthalpies of solution in water of five halogenated derivatives of uracil / Szturner P., Kamin´ski M., Zielenkiewicz A. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2002. – Vol. 34. – P. 1005–1012.



83. Imamura A. Standard enthalpies of formation of trimethyl cyanurate, malonamide, and 1,3-dimethyluracil / Imamura A., Takahashi K., Murata S., Sakiyama M. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1989. – Vol. 21. – P. 237–246.
84. Galvao T.L.P., Rocha I.M., Ribeiro da Silva M.D.M.C. Is Uracil Aromatic? The Enthalpies of Hydrogenation in the Gaseous and Crystalline Phases, and in Aqueous Solution, as Tools to Obtain an Answer / Galvao T. L. P., Rocha I. M., Ribeiro da Silva M. D. M. C. [et al.] // *J. Phys. Chem.A.* – 2013. – Vol. 117. – № 28. – P. 5826-5836.
85. Ribeiro da Silva M.D.M.C. Structural studies of cyclic ureas: 1. Enthalpies of formation of imidazolidin-2-one and N,N0-trimethyleneurea/ Ribeiro da Silva M. D.M.C., Ribeiro da Silva M.A.V., Freitas V.L.S. [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics* – 2008. – Vol. 40. – P. 386–393.
86. Amaral L. M. P. F. Thermochemistry of sarcosine and sarcosine anhydride: Theoretical and experimental studies / L.M.P.F. Amaral, A.F.L.O. M. Santos, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, R. Notario // *J. Chem. Thermodynamics* – 2012. – Vol. 58. – P. 315-321.
87. Joule J.A. *Heterocyclic Chemistry*, fourth ed. / J.A. Joule, K. Mills. – L. : Blackwell Science Ltd, 2000.
88. Ribeiro da Silva M.D.M.C. Experimental thermochemical study of three monosubstituted pyrazines / Ribeiro da Silva M.D.M.C., Miranda M.S., Vaz C.M.V. [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics* – 2005. – Vol. 37. – P. 49–53.
89. Verevkin S. P. Phenyl substituted ureas: Evaluation of thermochemical data with complementary experimental and computational methods / Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N., Zaitsau D. H. [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics* – 2019. – Vol. 132. – P. 439–450.
90. Ferro D. Enthalpies of sublimation and fusion of monophenylurea and diphenyl-1,3 urea / Ferro D., Della Gatta G. // *Thermochim. Acta.* – 1987. – Vol. 122. – P. 189–195.

91. Kozyro A.A. Thermodynamic properties of products of the industrial synthesis of carbamide, caprolactame, dimethyl-terephthalate and relative compounds, Dr. Sci. Thesis (Phys. Chem.) / A.A. Kozyro. –Minsk. : Belarusian State University, 1997.
92. Wiedemann H.G. Applications of thermogravimetry for vapour pressure determination / Wiedemann H.G. // *Thermochim. Acta.* – 1972. – Vol. 3. – P. 355–366.
93. Pfefer G. Half-crystal energy and enthalpy of sublimation of diuron: 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea / Pfefer G., Sabbah R., Boistelle R. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1997. – Vol. 30. – P. 527–531.
94. Ribeiro da Silva M.D.M.C., Ribeiro da Silva M.A.V., Freitas V.L.S. Energetic studies of urea derivatives: Standard molar enthalpy of formation of 3,4,4'-trichlorocarbanilide / Ribeiro da Silva M.D.M.C., Ribeiro da Silva M.A.V., Freitas V.L.S. [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – Vol. 42. – P. 536–544.
95. Simirsky V.V. Enthalpies of combustion and of formation of monoalkyl derivatives of urea / Simirsky V.V., Kabo G.Y., Frenkel' M.L. // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 60. – P. 1233–1234.
96. Kabo G.J. Additivity of thermodynamic properties of organic compounds in crystalline state. 2. Heat capacities and enthalpies of phase transition of alkyl derivatives of urea in crystalline state / Kabo G.J., Kozyro A.A., Diky V.V., Simirsky V.V. // *J. Chem. Eng. Data.* – 1995 – Vol. 40. – P. 371–393.
97. Della Gatta G. Enthalpies of fusion and solid-to-solid transition, entropies of fusion for urea and twelve alkylureas / Della Gatta G., Ferrq D. // *Thermochim. Acta.* – 1987. – Vol. 122. – P. 143–152.
98. Stradella L. A DSC, TG, IR study of the thermal decomposition of some alkyl- and aryl-ureas / Stradella L., Argentero M. // *Thermochim. Acta.* – 1995. – Vol. 268. – P. 1–7.
99. Acree W.E. Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point temperature compilation / Acree W.E. // *Thermochim. Acta.* – 1991. – Vol. 189. – P. 37–56.

100. Tavernier P. Determinations calorimetriques relatives a vingt-six substances organiques / Tavernier P., Lamouroux M. // *Mémorial Des Poudres*. – 1956. – Vol. 38. – P. 65–88.
101. Medard L. Determination des chaleurs de combustion de douze composés organiques utilisés dans les poudres et explosifs / Medard L., Thomas M. // *Mémorial Des Poudres*. – 1952. – Vol. 34. – P. 421–442.
102. Trache D. DSC measurement and prediction of phase diagrams for binary mixtures of energetic materials' stabilizers / Trache D., Khimeche K., Benelmir R., Dahmani A. // *Thermochim. Acta*. – 2013. – Vol. 565. – P. 8–16.
103. Mekki A. Measurement and prediction of (solid + liquid) equilibria of gun powder's and propellant's stabilizers mixtures / Mekki A., Khimeche K., Dahmani A. // *J. Chem. Thermodyn.* – 2010. – Vol. 42. – P. 1050–1055.
104. Książczak A. Intermolecular interactions and phase equilibria in nitrocellulose - *s*-diethyldiphenylurea system / Książczak A., Książczak T., Ostrowski M. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2003. – Vol. 74. – P. 575–581.
105. Kong L.-G. Thermodynamic studies of monuron / Kong L.-G., Tan Z.-C., Mei J.-T. [et al.] // *Thermochim. Acta*. – 2004. – Vol. 414. – P. 131–135.
106. Plato C. Differential scanning calorimetry as a general method for determining the purity and heat of fusion of high-purity organic chemicals. Application to 95 compounds / Plato C., Glasgow A.R. // *Anal. Chem.* – 1969. – Vol. 41. – P. 330–336.
107. Donnelly J.R.R. Purity and heat of fusion data for environmental standards as determined by differential scanning calorimetry / Donnelly J.R.R., Drewes L.A.A., Johnson R.L.L. [et al.] // *Thermochim. Acta*. – 1990. – Vol. 167. – P. 155–187.
108. Rodante F., Vecchio S., Catalani G., Guidotti M. Thermal analysis and non-isothermal kinetic study of some pesticides. Part II. Chlorinate derivatives / Rodante F., Vecchio S., Catalani G., Guidotti M. // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2000. – Vol. 60. – P. 605.
109. Emel'yanenko V.N. Measurement and prediction of thermochemical properties: improved increments for the estimation of enthalpies of sublimation and standard

- enthalpies of formation of alkyl derivatives of urea / Emel'yanenko V.N., Kabo G.J., Verevkin S.P. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51. – P. 79–87.
110. Schmidt V.A., Becker F. Die Bildungswarme von Nitrocellulofen, Nitroglycerin und anderen widrigen Beltandteilen von Treibmitteln / Schmidt V.A., Becker F. // *Zeitschrift Für Das Gesamte Schiess- Und Sprengstoffwesen.* – 1933. – Vol. 33. – P. 280–282.
111. Kulagina T.G. Enthalpies of combustion and of formation of derivatives of carbamide / Kulagina T.G., Kiparisova E.G. // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1987. – Vol. 61. – P. 261–262.
112. Simirsky V.V. Additivity of the enthalpies of formation of urea derivatives in the crystalline state / Simirsky V.V., Kabo G.J., Frenkel M.L. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1987. – Vol. 19. – P. 1121–1127.
113. Selivanov I.I. Thermochemistry of chloroaryl isocyanates / Selivanov I.I., Konstantinov V.D. // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1975. – Vol. 49. – P. 620–621.
114. Taylor J. The thermochemistry of propellant explosives / Taylor J., Hall C.R.L., Thomas H. // *J. Phys. Colloid Chem.* – 1947. – Vol. 51. – P. 580–592.
115. Handrick G. R. Report of the study of pure explosive compounds. Part IV. Calculation of heat of combustion of organic compounds from structural features and calculation of power of high explosives / G. R. Handrick. – Cambridge, MA, 1956. – 467.
116. Burlot E. Etude relative a la calorimetrie des explosifs / Burlot E. // *Mémorial Des Poudres.* – 1939. – Vol. 29. – P. 226–260.
117. Ball A.M. Burning characteristics of smokeless powder I — Burning temperature / Ball A.M. // *Ind. Eng. Chem.* – 1931. – Vol. 23. – P. 498–501.
118. Dávalos J.Z. Computational thermochemistry of six ureas, imidazolidin-2-one, N,N'-trimethyleneurea, benzimidazolinone, parabanic acid, barbital (5,5'-diethylbarbituric acid), and 3,4,4'- trichlorocarbanilide, with an extension to related compounds / Dávalos J.Z., Ribeiro da Silva M.D.M.C., Ribeiro da Silva M.A.V. [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – Vol. 114. – P. 9237–9245.

119. Amaral L.M.P.F., Szterner P., Miranda M.S., Ribeiro da Silva M.A.V. Enthalpy of formation of 5-fluoro-1,3-dimethyluracil: 5-Fluorouracil revisited / Amaral L.M.P.F., Szterner P., Miranda M.S., Ribeiro da Silva M.A.V. // *J. Chem. Thermodynamics* – 2014. – Vol. 75. – P. 106–115.
120. Gonsalves E.M., M.E. Minas da Piedade. Solubility of nicotinic acid in water, ethanol, acetone, diethyl ether, acetonitrile, and dimethyl sulfoxide / Gonsalves E.M., M.E. Minas da Piedade // *J. Chem. Thermodynamics* – 2012. – Vol. 47. – P. 362–371.
121. Wang L. Measurement and correlation of solubility of methyleneaminoacetonitrile in pure and binary solvents and thermodynamic properties of solution / Wang L., Zhang H., Shen Z. [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics* – 2019. – Vol. 134. – P. 146–156.
122. Wang L. Solubility behaviour and thermodynamic analysis of methyleneaminoacetonitrile in binary (ethanol+water, ethanol+2-propanol, ethanol+n-butanol) solvents / Wang L., Sun J., Hua Y. [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics* – 2019. – Vol. 138. – P. 272-281.
123. Wang L. Solubility and thermodynamic analysis of methyleneaminoacetonitrile in binary solvents from  $T = (278.15 \text{ to } 323.15) \text{ K}$  / Wang L., Sun J., Zhang H. [et al.] // *Journal of Molecular Liquids* – 2019. – Vol. 283. – P. 462–471.
124. Blokhina S. A thermodynamic study of sublimation, dissolution and distribution processes of anti-inflammatory drug Clonixin / Blokhina S., Sharapova A., Ol'khovich M., Perlovich G. [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics* – 2019. – Vol. 132. – P. 281-288.
125. Blokhina S. Experimental solubility of clotrimazole and some thermodynamic aspects of dissolution in different solvents / Blokhina S., Sharapova A., Ol'khovich M. [et al.] // *Thermochimica Acta* – 2019. – Vol. 682. – 178431.
126. Ha E.-S., Lee S.-K., Jeong J.-S. Solvent effect and solubility modeling of rebamipide in twelve solvents at different temperatures / Ha E.-S., Lee S.-K., Jeong J.-S. [et al.] // *Journal of Molecular Liquids* – 2019. – Vol. 288. – P. 111041.

127. Tong Y. Thermodynamic analysis and molecular dynamic simulation of the solubility of saccharin in three binary solvent mixtures / Tong Y., Li H., Zhai S. [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics* – 2020. – Vol. 141. – 105952.
128. Попов Л. М. Термометрия и калориметрия / Л. М. Попов. – М. : Изд-во МГУ, 1954. – 943 с.
129. Свидетельство на стандартный образец "Бензойная кислота К-1" по стандартному реестру мер и измерительных приборов СССР / Раздел "Стандартные образцы" – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 60 с.
130. Александров Ю.И. Новое значение энергии сгорания бензойной кислоты / Ю.И. Александров // Тезисы докладов III Всес. конф. по термодин. орг. соед. - Горький. – 1982. – С. 3-4
131. Корнилов А.Н. Стандартная теплота образования органических соединений / Корнилов А.Н., Лебедев О.Л., Скуратов С.М. // *Ж. физ. хим.* – 1964. – Том 38. – № 11. – Р. 2013-2018.
132. Rossini F. D., H. A. Skinner. Experimental thermochemistry / F. D. Rossini, H. A. Skinner. – NY. Interscience Publishers, 1956.
133. Скуратов С.М. Термохимия / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 302 с.
134. Paulik F. Derivatography: A complex method in thermal analysis / Paulik F., Paulik J., Erdey L. // *Talanta* – 1966. – Vol. 13. – № 10. – 1401430.
135. Уэндладт У. Термические методы анализа / У. Уэндладт. – М.: Мир, 1978.
136. Гаджиев С.Н. Поправка Уошберна для кремнийорганических соединений / С.Н. Гаджиев, А.И. Губарева, А.Р. Петрушев. – Кемерово, 1981.
137. Глушко В. П. Термические константы веществ (В, Al, Ga, In, Tl) / В. П. Глушко. – М. : ВINITI, 1971. – 530 с.
138. Кочубей В.В. Энтальпии плавления фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот / Кочубей В.В., Собечко И.Б., Величковская Н.И., и др. // Труды XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC - 2013), 23-28 сентября 2013 г. – Санкт-Петербург, – 2013. – С.312.

139. Собечко, И. Б. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот / Собечко, И. Б., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В. и др. // Ж. физ. хим. – 2014. – Том 88. – № 12. – С. 1885.
140. Львов Б. В. Терморазложение твердых и жидких веществ / Б. В. Львов. – СПб. : Изд-во Политехнического ун-та, 2006. – 277 с.
141. Кос Р. Ентальпії утворення похідних етилових естерів 2-ціано-3-(5-арил-2-фурил) акрилової кислоти в твердому стані / Кос Р., Собечко І., Горак Ю., та ін. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна – 2016. – Вип. 57. – № 2. – С. 395-400.
142. Собечко И.Б. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях / Собечко И.Б., Прокоп Р.Т., Горак Ю.И. и др. // Вопросы химии и хим. Технологии – 2013. – Том 4. – С. 12-19.
143. Chickos J.S. Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds / Chickos J.S., Acree Jr. W.E. // J. of Phys. and Chem. Ref. Data – 2003. – Vol. 32. – № 2. – P. 519-878.
144. Chemistry Web-book – Режим доступу: <http://webbook.nist.gov>.
145. Васильев И. А., Петров В. М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений: Справочник / И. А. Васильев, В. М. Петров. – Л. : Химия, 1984. – 240 с.
146. Pedley J. B. Thermochemical data of organic compounds / Pedley J. B. – Springer Science & Business Media, 2012. – 759 p.
147. Рідка О. Термодинамічні властивості розчинів етил 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / Рідка О., Матійчук В., Собечко І. та ін. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2018. – Вип. 59. – № 2. – С. 341-347.
148. Собечко І. Термодинамічні властивості розчинів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти в 2-пропаноні / Собечко І., Рідка О., Матійчук В. та ін. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2019. – Вип. 60. – № 2. – С. 316-323.

149. Рідка О.Р. Термодинамічні властивості розчинів естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонових кислот в ацетонітрилі / Рідка О.Р., Матійчук В.С., Тищенко Н.І. та ін. // Вісник національного університету «Львівська Політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018. – №886. – С. 28-33.
150. Рідка О.Р. Термодинамічні властивості розчинів метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках // Рідка О.Р., Матійчук В.С., Собечко І.Б. та ін. // Вісник національного університету «Львівська Політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – №868. – С. 57-61.
151. Рідка О.Р. Термодинамічні властивості розчинів метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / Рідка О.Р., Матійчук В.С., Собечко І.Б. та ін. // Праці НТШ. Хімічні науки. – 2019. – Том LVI. – С. 80-88.
152. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов / Н. А. Смирнова. – Л. : Химия, 1987. – 335 с.
153. Linek J. Liquid-Vapor Equilibrium LIV The Systems Ethyl Acetate-Benzene, Ethyl Acetate-Toluene and Ethyl Acetate-Ethylbenzene / Linek J.; Prochazka K.; Wichterle I. // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1972. – Vol. 37. – P. 3010-3014.
154. Santos R.C. Additivity methods for prediction of thermochemical properties. The Laidler method revisited. 2. Hydrocarbons including substituted cyclic compounds / Santos R.C., Leal J.P., Simões J.A.M. // The J. of Chem. Thermodyn. – 2009. – Vol. 41. – № 12. – P. 1356-1373.
155. Benson S., Sidney W., Buss J.H. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties / Benson S., Sidney W., Buss J.H. // The J. of Chem. Phys. – 1958. – Vol. 29. – № 3. – P. 546-572.
156. Лебедев Ю. А. Е. А. Мирошниченко. Термохимия парообразования органических веществ: Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара / Ю. А. Лебедев, Е. А. Мирошниченко. – М. : Наука, 1981. – 216 с.



157. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
158. Бенсон С. Термохимическая кинетика. Пер. с англ. / Под ред. Ениколопяна Н. / С. Бенсон. – М.: Мир, 1971.

## ДОДАТКИ

### Додаток А. Список опублікованих праць за темою дисертації

*Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. Термодинамічні властивості розчинів метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Собечко, І. Б., Тищенко, Н. І., Костюк, Р. Р., Дібрівний, В. М., Сергеев, В. В. // Праці НТШ. Хімічні науки. – 2019.– LVI. – Р. 80-88. (*Index Copernicus*).
2. Thermodynamic properties of methyl ester of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylate in ethylacetate and benzene and their mixture / **Ridka, O.**, Matiychuk, V., Sobechko, I., Sergeev, V., Tishchenko, N. // Chemistry, technology and application of substances. – 2019. – Vol. 2, № 2. – P. 12-17. (*Index Copernicus*).
3. Thermodynamic properties of methyl 4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate in organic solutions / **Ridka, O.**, Matiychuk, V., Sobechko, I., Tishchenko, N., Novyk, M., Sergeev, V., Goshko, L. // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 7, № 2. – P. 1-8. (*Web of Science*).
4. Thermodynamic properties of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid esters / **Klachko, O.**, Matiychuk, V., Sobechko, I., Sergeev, V., Tishchenko, N. // Chemistry & Chemical Technology. – Vol. 14, № 3. – P. 277–283. (*Scopus*).
5. Термодинамічні властивості розчинів метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Собечко, І. Б., Кочубей, В. В., Сергеев, В. В. // Вісник національного університету «Львівська Політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2017. – № 868. – С. 57-61.
6. Термодинамічні властивості розчинів етил 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Собечко, І. Б., Кочубей, В. В., Сергеев, В. В. // Вісник

Львівського університету. Серія хімічна. – 2018. – Вип. 59, № 2. – С. 341-347.

7. Термодинамічні властивості розчинів естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонових кислот в ацетонітрилі / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Тищенко, Н. І., Костюк, Р. Р., Кочубей, В. В., Сергеев, В. В. // Вісник національного університету «Львівська Політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2018. – № 886. – С. 28-33.
8. Термодинамічні властивості розчинів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти в 2-пропаноні / Собечко, І. Б., **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Шевченко, Д. С., Дібрівний, В. М., Сергеев, В. В. // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2019. – Вип. 60, № 2. – С. 316-323.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

9. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Собечко, І. Б., Кочубей, В. В., Сергеев, В. В. // Львівські хімічні читання – 2017 : XVI Наук. конф., 28–31 травня 2017 р., : матеріали конф. – Львів, 2017. – С. Ф22.
10. Термодинамічні властивості розчинів етил 6-метил-2-оксо-4-феніл- 1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Рідка, О.**, Шевченко, Д., Матійчук, В., Собечко, І., Кочубей, В., Сергеев, В. // Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи : II Всеукр. наук. конф., 16 травня 2018 р., : матеріали конф. – Житомир, 2018. – С. 174-175
11. Розчинність естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонових кислот в ацетонітрилі / **Рідка, О.**, Матійчук, В., Новик, М., Шевченко, Д., Костюк, Р., Собечко, І. // Проблеми та досягнення сучасної хімії : XX Наук. молод. конф., 27-28 вересня 2018 р., : матеріали конф. – Одеса, 2018. – С. 58.
12. Термодинамічні властивості розчинів естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти в 2-пропаноні / **Рідка, О.**,

Матійчук, В., Новик, М., Костюк, Р., Дібрівний, В., Сергеев, В. // Хімічні Каразінські читання –2019 : XI Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів, 22-24 квітня 2019 р., : матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 163-164.

13. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату та його розчинів в етилацетаті і бензолі та їх сумішах / **Рідка, О. Р.**, Матійчук, В. С., Новик, М. С., Костюк, Р. Р, Шевченко, Д. С., Собечко, І. Б., Сергеев, В. В. // Львівські хімічні читання – 2019 : XVII Наук. конф., 2-5 червня 2019 р., : матеріали конф. – Львів, 2019. – С.Ф5.
14. Термодинамічні властивості насичених розчинів метил 6-метил-4-(4-метилфеніл)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках / **Клачко, О. Р.**, Собечко, І. Б., Матійчук, В. С., Сергеев, В. В., Тищенко Н. І. // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій : Міжнар. наук.-практ. конф., 7-8 листопада 2019 р., : матеріали конф. – Харків, 2019. – С. 69.
15. Термодинамічні властивості розчинів метил 4-(4-метоксифеніл)-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат в органічних розчинниках / **Клачко, О. Р.**, Собечко, І. Б., Сергеев, В. В., Матійчук, В. С., Тищенко, Н. І. // Science, Society, Education: Topical Issues And Development Prospects : IV International Scientific And Practical Conference, 16-17 March 2020 : materials. – Kharkiv, 2020. – P. 119-123.

## Додаток Б. Результати калориметричних досліджень

Таблиця Б.1

Визначення енергетичного еквіваленту калориметричної установки

$m, \text{ г}$	$\Delta T, \text{ В}$	$q_{\text{H}}$	$q_{\text{HNO}_3}$	$q_{\text{с}}$	$-\text{W},$ $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	$m^{\text{експ}}/m^{\text{розр}}$
		Дж				
0,14958	0,38970	89,8	2,1	12,8	10349,4	0,9990
0,12983	0,33964	102,3	1,2	19,0	10353,5	0,9993
0,11513	0,30003	73,6	1,5	15,1	10343,6	0,9998
0,20917	0,533794	71,5	3,0	37,7	10347,3	0,9986
0,20344	0,52408	74,8	3,0	29,4	10353,8	0,9996
0,22671	0,58585	98,0	2,4	30,3	10349,1	1,0001
0,19826	0,51138	74,7	2,1	31,8	10336,5	0,9982
0,27173	0,69734	67,8	3,8	29,4	10361,1	0,9994
0,20773	0,53726	86,2	1,5	23,8	10340,0	0,9998
Середнє значення: $-\Delta W=10348,3\pm 5,9$						

Таблиця Б.2

Перевірка надійності роботи калориметричної установки. Результати спалювання адипінової кислоти

$m, \text{ г}$	$\Delta T, \text{ В}$	$q_{\text{H}}$	$q_{\text{HNO}_3}$	$q_{\text{с}}$	$-\Delta_b U,$ $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	$m^{\text{експ}}/m^{\text{ро}}$ зр
		Дж				
0,22158	0,41700	116,1	1,8	26,7	19060	0,9982
0,28416	0,53232	98,1	1,5	3,3	19046	0,9999
0,33941	0,63668	112,7	4,4	12,0	19102	0,9985
0,20744	0,38956	87,1	2,4	25,9	19126	0,9989
0,37450	0,69961	95,2	1,2	8,2	19096	0,9995
0,38795	0,72207	81,0	1,5	6,6	19065	0,9997
0,37235	0,69567	89,4	1,2	8,2	19112	0,9997
0,53984	1,00494	95,3	0,6	9,3	19103	0,9992

0,33910	0,63408	102,4	4,4	18,9	19090	0,9990
Середнє значення: $-\Delta_b U = 19089 \pm 20$						

$-\Delta_b U$	$-\pi$	$-\Delta_c U$	$-\Delta nRT$	$-\Delta_c H^0_{298}$ (кр)	$-\Delta_f H^0_{298}$ (кр)
$2789,7 \pm 2,9$	2,2	$2791,9 \pm 2,9$	1,2	$2793,1 \pm 2,9$	$997,1 \pm 2,9$

Таблиця Б.3

Результати калориметричних досліджень досліджуваного ряду сполук

Синтез №	$m$ , г	$\Delta T$ , В	$q_n$	$q_{HNO_3}$	$q_c$	$-\Delta_c U$ , Дж·г <sup>-1</sup>	$m^{експ}/m^{розн}$
			Дж				
1	2	3	4	5	6	7	8
I, тв.							
1	0,18396	0,47945	107,1	3,8	43,6	26604	0,9970
1	0,19063	0,49705	74,6	2,1	17,5	26671	0,9963
1	0,21583	0,56403	104,0	8,0	15,7	26597	0,9978
1	0,14640	0,38498	94,6	3,2	11,5	26622	0,9986
2	0,12919	0,33919	80,8	3,8	13,6	26618	0,9996
2	0,23012	0,60060	98,6	6,8	21,5	26643	1,0002
2	0,23074	0,59969	84,4	7,7	22,8	26594	0,9962
2	0,31335	0,81284	93,1	12,1	20,7	26573	0,9974
Середнє значення: $-\Delta_c U = 26615 \pm 26$							
II, тв.							
1	0,33567	0,9476	99,6	9,4	32,6	27664	0,9989
1	0,26944	0,72937	107,1	5,9	30,3	27705	0,9976
1	0,32963	0,88805	86,9	6,5	27,7	27679	0,9981
1	0,12915	0,35285	82,1	2,7	10,7	27697	0,9990
2	0,17580	0,47696	87,6	6,2	25,9	27689	0,9985
2	0,31019	0,83457	90,5	9,4	42,5	27656	0,9989
2	0,14607	0,39776	89,4	3,5	21,5	27690	0,9992

2	0,19953	0,54130	102,7	6,5	34,9	27700	0,9990
Середнє значення: $-\Delta_c U=27685\pm 15$							
III, тв.							
1	0,18362	0,46139	99,4	5,3	32,5	25609	0,9979
1	0,16233	0,40927	100,8	3,5	27,9	25618	0,9986
1	0,12362	0,31378	95,3	3,0	19,0	25624	0,9998
1	0,19818	0,49476	72,5	2,7	27,4	25592	0,9992
2	0,30661	0,76326	67,6	5,6	25,1	25603	0,9999
2	0,33938	0,84534	86,4	9,4	33,3	25591	0,9980
2	0,42677	1,06372	99,1	10,0	28,4	25603	0,9992
2	0,342255	0,85247	86,2	7,1	33,8	25600	0,9996
Середнє значення: $-\Delta_c U=25605\pm 13$							
IV, тв.							
1	0,24486	0,66014	90,8	8,0	23,8	27592	0,9996
1	0,12809	0,34956	91,1	3	18,2	27647	0,9999
1	0,19232	0,52204	102,7	4,4	21,3	27643	0,9979
1	0,23127	0,62511	115,3	5,9	34,9	27597	0,9985
2	0,23505	0,63590	102,7	5,9	19,4	27616	0,9996
2	0,30622	0,82599	92,4	6,2	18,7	27651	0,9989
2	0,36359	0,97742	83,5	9,4	19,7	27617	0,9969
2	0,39177	1,05437	92,7	11,2	21,0	27638	0,9976
Середнє значення: $-\Delta_c U=27625\pm 19$							
V, тв.							
1	0,33538	0,93305	98,9	10,0	23,1	28533	0,9975
1	0,27051	0,75193	76,0	8,0	24,4	28544	0,9999
1	0,19350	0,54012	74,9	6,5	18,5	28559	0,9986
1	0,12560	0,35352	82,7	3,0	15,4	28566	0,9989
2	0,26179	0,72896	85,3	6,2	24,8	28559	0,9995
2	0,21739	0,60837	102,5	6,2	20,2	28551	0,9993

2	0,33475	0,93308	114,1	11,5	34,1	28571	0,9986
2	0,12171	0,34390	95,0	2,7	15,9	28567	0,9979
Середнє значення: $-\Delta_c U = 28556 \pm 12$							
VI, тв.							
1	0,15508	0,40343	86,9	3,8	27,1	26510	0,9989
1	0,26073	0,67660	97,9	5,3	19,8	26533	0,9996
1	0,10943	0,28879	97,3	3,5	19,7	26568	0,9990
1	0,09685	0,25633	101,1	2,4	21,3	26539	0,9976
2	0,19358	0,50419	92,5	1,8	15,3	26544	0,9999
2	0,34368	0,88743	91,0	8,3	30,0	26518	0,9989
2	0,33436	0,86348	81,9	8,0	25,9	26532	0,9980
2	0,26621	0,68978	83,2	4,4	22,3	26568	0,9986
Середнє значення: $-\Delta_c U = 26539 \pm 17$							
VII, тв.							
1	0,14044	0,36578	84,8	3,5	22,8	26485	0,9998
1	0,13356	0,34743	74,3	3,5	21,0	26493	0,9986
1	0,10903	0,28530	75,6	2,7	16,7	26512	0,9999
1	0,16190	0,42091	75,6	3,2	15,1	26509	0,9985
2	0,17948	0,46091	66,0	2,7	59,2	26521	0,9990
2	0,35435	0,91499	112,1	8,9	34,3	26475	0,9979
2	0,31425	0,81070	81,5	10,6	31,0	26501	0,9986
2	0,31793	0,82084	82,8	11,2	27,2	26507	0,9991
Середнє значення: $-\Delta_c U = 26500 \pm 16$							



## Додаток В. Результати термогравіметричних досліджень

Таблиця В.1

Параметри процесу випаровування за даними диференційнотермічного аналізу

Синтез	Температурний інтервал, К	$\sum \Delta m \cdot 10^3$ , г	A	-B, К	$\Delta_{\text{vap}}H$ , кДж/моль
I					
1	532,4-577,5	8,29	18,23	10764	93,5
2	513,6-550,6	2,57	17,90	10659	92,7
1*	541,2-564,3	1,99	18,32	10601	92,2
Середнє значення					92,8±1,5
II					
1	491,0-555,5	2,38	21,69	11828	102,4
2	502,6-568,2	5,47	22,49	11652	100,9
1*	498,5-546,1	3,59	20,98	11940	103,3
Середнє значення					102,2±2,2
III					
1	483,0-555,1	7,53	21,98	12471	107,6
2	497,8-530,8	1,22	21,73	12502	107,9
2*	516,7-556,1	0,43	20,06	15676	109,3
Середнє значення					108,3±1,7
IV					
1	512,8-564,8	2,94	18,32	11091	96,2
1	529,2-578,7	8,41	18,15	10832	94,0
2	489,7-553,3	15,7	20,01	11014	95,6
2*	498,4-533,0	1,59	18,78	10846	94,2
Середнє значення					95,0±1,7

V					
1*	549,8–579,9	1,78	22,31	13347	115,1
2*	528,8–556,9	1,01	23,22	13017	112,3
Среднє значення					113,7±4,4
VI					
1	505,5–549,6	0,81	23,59	14381	123,6
2	525,5–534,6	0,30	23,38	14238	123,4
2*	543,3–576,1	1,35	23,74	14600	125,4
Среднє значення					123,8±2,8
VII					
1	543,5–569,0	6,52	27,38	16473	141,4
1*	550,6–586,7	2,03	28,72	16403	140,8
2	549,4–566,5	10,3	26,76	16225	139,3
2*	547,7–582,2	3,27	29,47	16581	142,3
Среднє значення					141,0±2,0

Таблиця В.2

Ентальпії плавлення при температурі плавлення

Синтез	$m_0, \text{г}$	$\Delta m_{\text{vap}}, \text{г}$	S, К·с	K, Дж/К·с	$q_{\text{vap}}, \text{Дж}$	$\Delta_{\text{fus}}H, \text{кДж/моль}$
(I) $T_{\text{fus}} = 487,7 \pm 1,0\text{K}$						
1	0,2000	0,0018	668,3	0,04643	0,6917	37,3
2	0,1982	0,0013	667,7	0,04643	0,4927	37,9
1*	0,1009	0,0006	380,0	0,04320	0,2133	39,5
Среднє значення:					38,2 ± 2,1	

(II) $T_{fus} = 487,1 \pm 1,2K$						
1*	0,0178	0,0003	69,0	0,04329	0,0852	42,5
2*	0,0532	0,0013	210,5	0,04329	0,3814	42,7
2*	0,0256	0,0006	98,5	0,04329	0,1760	41,6
Среднє значення:					42,3 ± 1,5	
(III) $T_{fus} = 473,5 \pm 1,1K$						
1	0,2014	0,0016	670,8	0,04432	0,6214	39,93
2	0,1999	0,0014	659,3	0,04432	0,5372	39,64
2*	0,1005	0,0001	349,2	0,04208	0,0392	40,29
Среднє значення:					39,95 ± 0,61	
(IV) $T_{fus} = 480,6 \pm 1,1K$						
1	0,2014	0,0013	737,4	0,04536	0,4883	42,6
1	0,1985	0,0022	765,0	0,04536	0,8078	44,4
2	0,2040	0,0052	823,5	0,04536	1,906	45,2
2*	0,1034	0,0003	406,7	0,04271	0,1218	43,4
Среднє значення:					43,9 ± 1,8	
(V) $T_{fus} = 494,4 \pm 1,0K$						
1*	0,0544	0,0002	222,5	0,04394	0,0814	48,9
2*	0,0175	0,0004	75,9	0,04394	0,1602	49,9
Среднє значення:					49,4 ± 1,6	
(VI) $T_{fus} = 481,3 \pm 1,1K$						
1	0,2017	0,0002	685,9	0,04547	0,0947	44,5
2	0,2000	0,0005	666,7	0,04547	0,2270	43,7
2*	0,1037	0,0002	373,5	0,04277	0,0908	44,7
Среднє значення:					44,3 ± 1,0	

(VII)T <sub>fus</sub> = 534,4±1,8K						
1	0,1982	0,0091	876,0	0,05416	4,397	63,1
1*	0,1047	0,0020	511,7	0,04749	0,9891	64,7
2	0,1981	0,0178	981,1	0,05416	8,656	65,2
2*	0,0190	0,0009	96,5	0,4749	0,4364	63,5
Среднє значення:					64,1 ± 1,6	

## Додаток Г. Результати досліджень розчинності

Таблиця Г.1

Залежність розчинності досліджуваних сполук від температури

$T, K$	$m_1, \text{г}$	$m_2, \text{г}$	$x_2 \cdot 10^2$	$T, K$	$m_1, \text{г}$	$m_2, \text{г}$	$x_2 \cdot 10^2$
<i>I</i>							
<i>ацетонітрил</i>							
293,5	1,5360	0,0079	0,086	319,5	1,6333	0,0224	0,228
293,5	1,7045	0,0089	0,087	323,1	1,4995	0,0226	0,251
299,2	1,5275	0,0097	0,106	323,1	1,5553	0,0230	0,246
299,2	1,5578	0,0099	0,106	323,1	1,6825	0,0249	0,247
299,2	1,8031	0,0116	0,108	323,5	1,3954	0,0206	0,246
304,0	1,6047	0,0117	0,121	323,5	1,4162	0,0212	0,249
304,0	1,6893	0,0122	0,121	323,5	1,6030	0,0232	0,241
309,0	1,5071	0,0131	0,145	327,8	1,4746	0,0255	0,287
309,0	1,7056	0,0147	0,144	327,8	1,544	0,0264	0,284
314,6	1,4488	0,0165	0,189	327,8	1,7016	0,0285	0,278
314,6	1,4510	0,0167	0,192	328,0	1,3112	0,0222	0,281
314,6	1,5196	0,0171	0,187	328,0	1,6228	0,0289	0,296
314,6	1,6668	0,0190	0,190	331,2	1,3286	0,0283	0,354
314,6	1,6864	0,0194	0,191	331,2	1,4347	0,0304	0,353
318,5	1,4160	0,0178	0,209	331,2	1,4464	0,0298	0,342
318,5	1,6556	0,0203	0,204	336,5	1,3443	0,0349	0,432
318,5	1,7071	0,0210	0,205	336,5	1,5314	0,0393	0,426
319,5	1,5168	0,0203	0,223	336,5	1,6233	0,0421	0,431
319,5	1,5992	0,0211	0,217				
<i>етилацетат</i>							
287,4	1,8880	0,0059	0,113	300,5	1,9838	0,0095	0,172
287,4	1,9373	0,0061	0,113	304,0	1,7614	0,0090	0,184
287,4	2,1058	0,0065	0,110	304,0	1,9394	0,0101	0,186

293,1	1,7869	0,0068	0,137	304,0	1,8286	0,0094	0,185
293,1	1,7935	0,0069	0,137	310,0	1,4350	0,0091	0,228
293,1	1,5755	0,0060	0,136	310,0	1,7691	0,0108	0,219
294,5	1,6400	0,0064	0,139	310,0	1,8278	0,0112	0,219
294,5	1,6019	0,0062	0,139	318,5	1,9247	0,0150	0,278
295,7	1,4007	0,0056	0,143	318,5	1,6604	0,0128	0,276
295,7	1,4763	0,0059	0,143	318,5	1,6084	0,0126	0,281
295,7	1,8191	0,0072	0,143	322,5	1,7528	0,0162	0,330
297,0	1,4321	0,0063	0,157	322,5	1,8757	0,0174	0,331
297,0	1,9290	0,0080	0,149	322,5	1,8084	0,0167	0,329
297,0	2,2603	0,0096	0,153	328,8	1,7557	0,0201	0,409
299,7	1,8957	0,0087	0,165	328,8	1,8986	0,0210	0,394
299,7	2,0251	0,0094	0,166	328,8	1,7600	0,0199	0,403
299,7	1,8796	0,0091	0,173	331,8	1,9000	0,0228	0,428
300,5	1,8458	0,0085	0,165	331,8	1,8428	0,0224	0,433
300,5	1,7961	0,0083	0,166	331,8	1,5117	0,0182	0,429
<i>2-пропанол</i>							
292,6	2,1700	0,0088	0,099	314,6	1,5803	0,0160	0,246
292,6	2,5383	0,0105	0,101	315,5	1,2674	0,0124	0,238
294,1	1,4629	0,0058	0,097	315,5	1,4518	0,0144	0,241
294,1	1,9529	0,0083	0,104	315,5	1,6808	0,0166	0,241
296,6	1,6948	0,0083	0,119	316,1	3,3074	0,0363	0,267
296,6	1,7320	0,0083	0,117	316,1	3,3883	0,0373	0,268
297,5	1,2247	0,0056	0,113	317,5	1,9170	0,0215	0,273
297,5	1,3242	0,0061	0,112	317,5	2,2547	0,0254	0,275
300,2	1,6773	0,0097	0,141	317,5	2,2567	0,0257	0,277
300,2	1,8344	0,0104	0,139	320,1	1,7614	0,0204	0,283
303,0	1,3242	0,0079	0,145	320,1	1,8890	0,0220	0,283
303,0	1,5829	0,0093	0,143	320,1	2,0295	0,0238	0,286

303,0	1,7672	0,0104	0,143	323,1	1,4550	0,0189	0,316
304,6	1,5102	0,0099	0,160	323,1	1,5817	0,0211	0,325
304,6	1,6059	0,0111	0,168	328,0	1,4300	0,0213	0,363
304,6	1,6338	0,0109	0,163	328,0	1,4524	0,0217	0,364
307,5	1,3341	0,0096	0,175	328,0	1,6942	0,0253	0,363
307,5	1,4760	0,0111	0,184	332,0	1,0485	0,0187	0,434
307,5	1,9124	0,0146	0,187	332,0	1,3238	0,0232	0,427
309,5	1,5166	0,0117	0,189	332,0	1,4282	0,0250	0,427
309,5	1,5506	0,0117	0,185	332,4	1,2404	0,0236	0,462
309,5	1,7660	0,0140	0,193	332,4	1,4066	0,0275	0,476
314,6	1,4373	0,0150	0,254	332,4	1,5183	0,0292	0,467
314,6	1,5369	0,0155	0,246				
<i>пропан-2-он</i>							
286,0	1,6650	0,0118	0,1662	296,5	1,48205	0,0157	0,2492
286,0	1,6420	0,0117	0,1678	296,5	1,5101	0,01575	0,2454
286,0	1,5717	0,01125	0,1685	296,5	1,6019	0,01665	0,2446
286,7	1,1818	0,0086	0,1713	297,0	0,9378	0,0102	0,2559
286,7	1,5921	0,01155	0,1708	297,0	1,5267	0,01645	0,2535
286,7	1,593	0,0117	0,1729	298,6	1,12405	0,01265	0,2647
289,2	1,5454	0,0122	0,1859	298,6	1,107	0,0126	0,2677
289,2	1,71795	0,01375	0,1884	298,6	1,2371	0,01405	0,2672
289,2	1,6893	0,0137	0,1909	299,8	1,5473	0,01795	0,2729
290,5	1,15455	0,0098	0,1998	299,8	1,34475	0,01525	0,2668
290,5	1,53475	0,0131	0,2009	299,8	1,62235	0,01895	0,2747
290,5	1,54	0,0131	0,2002	304,6	1,1531	0,01605	0,3272
292,4	1,65145	0,01495	0,2131	304,6	1,3505	0,0189	0,329
292,4	1,43825	0,0131	0,2144	304,6	1,2279	0,01705	0,3264
292,4	1,45915	0,0135	0,2177	305,0	1,57635	0,0216	0,3222
293,5	1,5402	0,01425	0,2177	305,0	1,185	0,0166	0,3293

293,5	1,5554	0,01445	0,2186	308,5	1,33835	0,0208	0,3652
293,5	1,5725	0,01445	0,2163	308,5	1,26075	0,0198	0,3691
294,3	1,51225	0,0146	0,2272	308,5	1,28215	0,0197	0,3611
294,3	1,3535	0,01305	0,2269	312,9	1,32935	0,0234	0,4135
294,3	1,46245	0,01415	0,2277	312,9	0,9288	0,01665	0,421
<i>бензен</i>							
287,0	1,7425	0,0008	0,0146	312,0	2,1277	0,0028	0,0418
287,0	1,59275	0,0007	0,014	312,0	1,6152	0,0021	0,0413
287,0	1,59595	0,0007	0,0139	314,3	2,1714	0,0031	0,0453
290,6	1,71225	0,0009	0,0167	314,3	1,6452	0,0024	0,0463
290,6	1,78185	0,0009	0,016	314,3	2,0896	0,0029	0,044
290,6	2,0803	0,0011	0,0168	318,0	1,9254	0,00335	0,0552
296,6	1,95285	0,00135	0,0219	318,0	1,5995	0,0028	0,0556
296,6	1,5504	0,00105	0,0215	318,0	1,57675	0,0027	0,0543
301,5	1,634	0,0014	0,0272	323,4	1,78935	0,0036	0,0638
301,5	1,43975	0,0012	0,0265	323,4	1,76855	0,0036	0,0646
301,5	1,5552	0,0013	0,0265	323,4	1,88525	0,0038	0,064
304,8	1,88055	0,0018	0,0304	328,6	2,01975	0,005	0,0785
304,8	1,42625	0,0014	0,0312	328,6	1,7676	0,0044	0,079
304,8	1,606	0,0016	0,0316	328,6	1,61075	0,004	0,0788
307,2	2,12305	0,0024	0,0359	331,3	1,85645	0,005	0,0854
307,2	1,554	0,00175	0,0357	331,3	1,78075	0,00495	0,0882
307,2	1,8044	0,002	0,0352	331,3	1,74145	0,00475	0,0865
309,5	1,87145	0,0022	0,0373	334,7	1,9977	0,0064	0,1016
309,5	1,6515	0,0019	0,0365	334,7	1,5389	0,0049	0,101
309,5	1,51285	0,0018	0,0378	334,7	1,73715	0,0056	0,1023
312,0	5,0495	0,0068	0,0427				
II							
<i>ацетонітрил</i>							



289,6	2,42385	0,0058	0,0377	308,0	2,83915	0,0143	0,0794
289,6	2,3533	0,0056	0,0375	308,0	2,67515	0,0138	0,0813
289,6	2,5013	0,006	0,0378	308,0	2,7592	0,014	0,08
291,3	2,40795	0,0061	0,0399	311,6	2,3439	0,0138	0,0928
291,3	2,31765	0,0058	0,0395	311,6	2,55245	0,01385	0,0855
291,3	2,5605	0,0065	0,04	311,6	2,78795	0,0161	0,091
294,2	2,4741	0,0071	0,0452	313,2	2,25825	0,0141	0,0984
294,2	2,3639	0,0064	0,0427	313,2	2,31645	0,0149	0,1013
294,2	2,4816	0,0071	0,0451	313,2	2,37095	0,01465	0,0974
294,5	2,4083	0,00705	0,0462	314,0	2,47595	0,01475	0,0939
294,5	2,55635	0,00715	0,0441	314,0	2,3723	0,0144	0,0956
297,0	2,2964	0,0072	0,0494	318,3	2,4974	0,0181	0,1142
297,0	2,42255	0,0076	0,0495	318,3	2,755	0,02	0,1144
297,0	2,3664	0,0074	0,0493	318,3	2,94505	0,02135	0,1142
300,6	2,39475	0,0089	0,0586	319,3	2,3626	0,0171	0,114
300,6	2,2474	0,0086	0,0603	319,3	2,63545	0,01945	0,1163
300,6	2,4329	0,009	0,0583	319,3	2,7765	0,02035	0,1155
303,4	2,30375	0,01005	0,0688	321,2	2,2743	0,0189	0,1309
303,4	2,35485	0,0106	0,0709	321,2	2,33005	0,019	0,1284
303,4	2,3911	0,0105	0,0692	321,2	2,4704	0,02025	0,1291
303,5	2,5055	0,0105	0,0661	323,5	2,76695	0,0243	0,1383
303,5	2,3727	0,01	0,0664	323,5	2,7335	0,0247	0,1423
303,5	2,58805	0,0111	0,0676	323,5	2,8311	0,02435	0,1355
<i>етилацетат</i>							
293,1	2,9267	0,0079	0,0913	311,0	3,14885	0,0156	0,1674
293,1	3,0309	0,0082	0,0915	311,0	3,2014	0,0161	0,17
293,1	3,1555	0,0086	0,0922	312,0	2,76235	0,0145	0,1774
297,2	3,0845	0,0095	0,1042	312,0	3,02895	0,0169	0,1885
297,2	3,1704	0,01	0,1067	312,0	3,09575	0,01725	0,1883

297,2	3,16325	0,0095	0,1016	318,7	6,69045	0,0475	0,2398
299,0	2,80625	0,01	0,1205	318,7	6,5395	0,0461	0,2381
299,0	3,1419	0,011	0,1184	322,0	3,13715	0,0239	0,2572
299,0	2,88645	0,0099	0,116	322,0	3,12315	0,02365	0,2557
300,7	3,1204	0,012	0,13	322,0	3,09215	0,0231	0,2523
300,7	3,0316	0,011	0,1227	325,6	3,05395	0,027	0,2984
300,7	3,15525	0,0115	0,1232	325,6	3,07045	0,027	0,2968
306,6	3,13355	0,013	0,1402	325,6	3,1693	0,028	0,2982
306,6	3,22695	0,0135	0,1414	329,0	3,02805	0,0293	0,3265
306,6	3,1521	0,0132	0,1416	329,0	3,03405	0,02935	0,3264
311,0	3,1127	0,0149	0,1618	329,0	3,06315	0,0269	0,2964
311,0	2,84555	0,0135	0,1603	332,1	3,13485	0,0298	0,3208
311,0	3,22005	0,0155	0,1627	332,1	3,01465	0,0296	0,3313
311,0	3,14315	0,0155	0,1667	332,1	2,9865	0,0295	0,03333
<i>пропан-2-ол</i>							
290,0	2,4354	0,0065	0,0616	313,0	2,6295	0,0201	0,1762
290,0	2,69505	0,0073	0,0625	313,0	2,68905	0,0205	0,1757
290,0	2,76305	0,0073	0,061	315,9	2,2254	0,0198	0,205
293,6	2,7742	0,00835	0,0695	315,9	2,2686	0,02	0,2031
293,6	2,8295	0,009	0,0734	315,9	2,26975	0,0204	0,2071
293,6	1,5012	0,00455	0,0699	317,9	2,6257	0,02535	0,2224
293,6	2,68465	0,0086	0,0739	317,9	2,58355	0,0252	0,2247
297,5	2,31695	0,009	0,0896	317,9	2,609	0,0253	0,2234
297,5	2,7199	0,01035	0,0878	321,2	2,23965	0,02375	0,2443
297,5	3,5184	0,013	0,0852	321,2	2,5073	0,0266	0,2444
299,1	2,2363	0,009	0,0928	321,2	2,61955	0,0297	0,2611
299,1	2,1478	0,0089	0,0956	323,0	2,6904	0,03365	0,288
299,1	1,61365	0,0067	0,0958	323,0	2,6806	0,0313	0,2689
301,3	2,99045	0,014	0,108	323,0	2,7606	0,0327	0,2728

301,3	2,73695	0,0124	0,1045	324,0	2,55535	0,0306	0,2757
301,3	2,94155	0,0138	0,1082	324,0	2,58435	0,03185	0,2838
303,8	2,2953	0,01125	0,113	324,0	2,6414	0,03245	0,2829
303,8	2,3251	0,01225	0,1215	327,5	2,6814	0,04095	0,3514
303,8	2,3268	0,0121	0,1199	327,5	2,66905	0,03995	0,3444
308,5	2,43345	0,0147	0,1393	327,5	2,76315	0,0421	0,3506
308,5	2,5417	0,016	0,1451	331,4	2,69405	0,0494	0,4216
308,6	2,5082	0,0154	0,1416	331,4	2,68875	0,04715	0,4033
308,6	2,47545	0,01535	0,143	331,4	2,7677	0,0505	0,4195
313,0	2,6789	0,02	0,1721				
<i>пропан-2-он</i>							
294,1	3,837	0,0291	0,169	306,4	4,22015	0,0473	0,2495
294,1	3,96595	0,03	0,1685	306,4	4,3421	0,0485	0,2486
294,1	4,057	0,0311	0,1708	306,4	4,7038	0,0531	0,2513
295,5	3,93605	0,0305	0,1726	309,6	3,04995	0,037	0,27
295,5	3,96555	0,031	0,1741	309,6	3,08705	0,0374	0,2696
295,5	3,6857	0,02885	0,1744	309,6	2,9376	0,036	0,2727
297,4	3,06335	0,0262	0,1905	311,5	3,99155	0,0507	0,2826
297,4	3,26645	0,0279	0,1902	311,5	3,9011	0,0502	0,2863
297,4	3,7601	0,03215	0,1904	313,5	3,67245	0,0499	0,3023
298,9	3,2948	0,0289	0,1954	313,5	4,2396	0,0575	0,3017
298,9	3,4663	0,03015	0,1937	313,5	3,985	0,054	0,3015
298,9	3,5864	0,0311	0,1931	318,0	3,77415	0,05645	0,3327
301,7	3,0507	0,02905	0,212	318,0	3,8163	0,0573	0,3339
301,7	3,1382	0,0304	0,2157	318,0	3,11025	0,0465	0,3325
301,7	3,504	0,0332	0,211	319,1	3,8374	0,06025	0,3491
304,0	3,89155	0,04	0,2288	319,1	3,75595	0,0588	0,3481
304,0	4,0009	0,0422	0,2348	319,1	3,87825	0,0612	0,3509
304,0	3,8739	0,0399	0,2293				

III							
<i>ацетонітрил</i>							
295,2	1,5723	0,0114	0,107	320,2	1,5775	0,0335	0,314
295,2	1,8764	0,0140	0,110	323,7	1,4939	0,0365	0,362
295,2	1,9832	0,0164	0,122	323,7	1,6218	0,0382	0,349
300,2	1,6617	0,0154	0,138	323,7	1,5573	0,0364	0,346
300,2	1,6336	0,0153	0,139	328,7	1,6159	0,0475	0,435
300,2	1,7632	0,0162	0,136	328,7	1,5963	0,0451	0,418
303,7	1,6926	0,0191	0,167	328,7	1,3892	0,0383	0,407
303,7	1,6359	0,0181	0,164	334,2	1,6183	0,0572	0,522
303,7	1,7609	0,0195	0,164	334,2	1,6834	0,0606	0,532
309,5	1,5291	0,0234	0,226	334,2	1,6744	0,0598	0,527
309,5	1,7101	0,0261	0,226	337,2	1,5626	0,0614	0,580
309,5	1,6687	0,0252	0,224	337,2	1,6785	0,0683	0,601
314,7	1,5698	0,0280	0,264	337,2	1,6783	0,0656	0,577
314,7	1,6658	0,0304	0,270	342,2	1,7857	0,0860	0,710
314,7	1,6287	0,0294	0,267	342,2	1,5729	0,0756	0,709
320,2	1,5120	0,0335	0,328	342,2	1,5106	0,0728	0,711
320,2	1,5217	0,0338	0,329				
<i>етилацетат</i>							
302,6	3,4529	0,0236	0,217	322,8	1,7721	0,0217	0,389
302,6	3,8074	0,0267	0,223	322,8	1,7894	0,0219	0,389
303,5	1,7220	0,0119	0,219	323,1	3,2297	0,0361	0,355
303,5	1,7424	0,0122	0,222	323,1	3,3728	0,0381	0,358
303,5	1,7393	0,0123	0,225	323,1	3,5401	0,0400	0,359
308,5	3,3687	0,0265	0,250	327,0	1,7094	0,0217	0,403
308,5	3,1185	0,0244	0,248	327,0	1,8875	0,0241	0,405
308,5	3,1907	0,0248	0,247	328,0	3,4119	0,0451	0,419
313,5	3,2680	0,0293	0,285	328,0	3,2501	0,0427	0,417

313,5	3,5851	0,0316	0,280	328,0	3,2969	0,0442	0,425
313,5	3,3439	0,0302	0,287	330,5	1,5642	0,0223	0,453
314,5	2,0381	0,0194	0,302	330,5	1,8414	0,0259	0,447
314,5	1,8883	0,0176	0,296	330,5	1,7962	0,0250	0,442
316,5	1,8105	0,0173	0,304	332,5	3,1418	0,0492	0,496
316,5	1,8676	0,0187	0,318	332,5	3,1601	0,0497	0,499
316,5	1,9944	0,0201	0,320	332,5	3,9031	0,0608	0,494
318,0	2,0773	0,0211	0,323	337,5	3,1071	0,0561	0,572
318,0	2,2959	0,0240	0,332	337,5	3,1251	0,0566	0,574
318,0	2,5392	0,0258	0,323	337,5	3,1293	0,0564	0,572
322,8	1,7371	0,0210	0,384				
<i>2-пропанол</i>							
288,1	4,8235	0,0101	0,045	308,6	2,4467	0,0145	0,129
288,1	3,2550	0,0064	0,043	308,6	2,4759	0,0137	0,120
288,1	3,6815	0,0069	0,041	310,0	2,3843	0,0148	0,134
293,6	2,4539	0,0067	0,059	310,0	2,3666	0,0143	0,131
293,6	2,2948	0,0065	0,062	315,6	2,4651	0,0204	0,180
293,6	2,3102	0,0064	0,060	315,6	2,4283	0,0196	0,175
298,3	2,2597	0,0080	0,077	315,6	2,4715	0,0207	0,181
298,3	2,2333	0,0086	0,084	316,5	2,3308	0,0193	0,179
298,3	2,3634	0,0082	0,075	316,5	2,4282	0,0187	0,167
300,5	2,3768	0,0095	0,086	316,5	2,4724	0,0211	0,185
300,5	2,3772	0,0096	0,087	319,2	2,3468	0,0232	0,215
300,5	2,4225	0,0096	0,086	319,2	2,3899	0,0248	0,225
304,5	2,5489	0,0128	0,109	319,2	2,5210	0,0218	0,187
304,5	2,5386	0,0114	0,098	324,0	2,4705	0,0287	0,252
304,5	2,5273	0,0123	0,106	324,0	2,4238	0,0265	0,237
305,9	2,3978	0,0124	0,112	324,0	2,4765	0,0260	0,227
305,9	2,3844	0,0119	0,108	326,5	2,3044	0,0292	0,274

305,9	2,5098	0,0125	0,108	326,5	2,3629	0,0313	0,287
308,6	2,3675	0,0134	0,122	326,5	2,3082	0,0294	0,276
<i>2-пропанон</i>							
292,0	2,5863	0,0320	0,259	313,5	1,5207	0,0376	0,517
292,0	2,8693	0,0356	0,260	313,5	1,4366	0,0348	0,506
292,0	3,0272	0,0367	0,254	313,5	1,9630	0,0483	0,514
294,5	1,7105	0,0233	0,285	313,7	2,3768	0,0591	0,520
294,5	1,7887	0,0250	0,293	313,7	2,4292	0,0608	0,523
294,5	2,0628	0,0288	0,293	313,7	2,2969	0,0580	0,528
300,1	2,1850	0,0361	0,346	317,2	2,4467	0,0651	0,556
300,1	2,2032	0,0368	0,350	317,2	2,6655	0,0712	0,558
300,1	2,5885	0,0433	0,350	317,2	2,8333	0,0757	0,558
302,9	1,2480	0,0229	0,384	319,4	2,3614	0,0690	0,610
302,9	1,6770	0,0308	0,384	319,4	2,2488	0,0648	0,602
302,9	2,6811	0,0491	0,384	319,4	2,3722	0,0681	0,599
303,2	2,1286	0,0390	0,383	321,9	2,2318	0,0691	0,647
303,2	2,3435	0,0420	0,375	321,9	2,0859	0,0669	0,669
303,2	2,3641	0,0432	0,383	321,9	1,9420	0,0616	0,662
307,5	1,9363	0,0392	0,423	323,0	1,8674	0,0605	0,676
307,5	1,5232	0,0307	0,422	323,0	2,4881	0,0837	0,702
307,5	2,4256	0,0491	0,423	323,0	3,0350	0,1026	0,705
308,1	2,1184	0,0456	0,450	324,5	2,5791	0,0913	0,738
308,1	2,2592	0,0474	0,439	324,5	2,4054	0,0846	0,734
308,1	2,3153	0,0494	0,446	324,5	2,5456	0,0897	0,735
<i>бензен</i>							
289,6	2,4786	0,0008	0,0091	308,0	2,6976	0,0024	0,025
289,6	2,6762	0,0009	0,0095	308,4	2,7423	0,0024	0,024
289,6	2,8471	0,0010	0,0099	308,4	2,8253	0,0025	0,025
296,5	2,7515	0,0014	0,014	308,4	2,8591	0,0024	0,024

296,5	2,8234	0,0013	0,013	313,2	2,6504	0,0030	0,032
296,5	2,7963	0,0013	0,013	313,2	2,8526	0,0032	0,032
297,5	2,6792	0,0013	0,014	313,2	1,9127	0,0022	0,033
297,5	2,8786	0,0015	0,015	318,3	2,8097	0,0037	0,037
297,5	2,7224	0,0014	0,015	318,3	2,7499	0,0039	0,040
302,0	2,7644	0,0017	0,017	318,3	2,7667	0,0039	0,040
302,0	2,7498	0,0016	0,016	320,6	2,5814	0,0040	0,043
302,0	2,7571	0,0017	0,017	320,6	2,7403	0,0042	0,043
303,5	2,4365	0,0017	0,020	320,6	2,8416	0,0043	0,043
303,5	2,7143	0,0019	0,020	323,5	2,7511	0,0049	0,050
303,5	2,7748	0,0020	0,020	323,5	2,8875	0,0052	0,051
308,0	2,7373	0,0023	0,024	323,5	2,6973	0,0047	0,049
308,0	2,7681	0,0025	0,025				
IV							
<i>ацетонітрил</i>							
304,0	2,0156	0,0089	0,0692	327,8	1,9608	0,0233	0,1871
304,0	1,98855	0,0090	0,0709	327,8	1,9423	0,0232	0,1880
304,0	1,9056	0,0079	0,0649	327,8	2,21965	0,0269	0,1908
309,0	1,90945	0,0092	0,0755	328,0	1,9525	0,0240	0,1931
309,0	1,71205	0,0096	0,0879	328,0	1,9912	0,0251	0,1980
309,0	1,6845	0,0089	0,0833	328,0	1,9949	0,0248	0,1953
310,2	1,74585	0,0094	0,0844	331,2	1,9156	0,0290	0,2382
314,6	1,89865	0,0131	0,1087	331,2	1,8951	0,0284	0,2354
314,6	1,8583	0,0130	0,1098	331,2	1,9327	0,0290	0,2357
314,6	1,8684	0,0139	0,1168	332,5	1,87855	0,0259	0,2170
314,6	1,93335	0,0143	0,1165	332,5	2,14165	0,0310	0,2274
314,6	2,05845	0,0153	0,1171	332,5	1,9761	0,0288	0,2293
318,5	1,9282	0,0155	0,1262	336,5	1,8991	0,0357	0,2952
318,5	1,94505	0,0149	0,1207	336,5	1,92975	0,0363	0,2958

318,5	1,98345	0,0156	0,1239	336,5	1,9581	0,0371	0,2975
319,5	1,9474	0,0170	0,1375	337,4	1,86485	0,0339	0,2854
319,5	1,8094	0,0160	0,1388	337,4	1,90415	0,0355	0,2927
319,5	1,52485	0,0137	0,1410	337,4	1,9445	0,0358	0,2895
323,1	1,96495	0,0202	0,1619	340,0	1,8533	0,0363	0,3079
323,1	1,84555	0,0187	0,1591	340,0	2,0709	0,0397	0,3014
323,1	2,02205	0,0206	0,1604	340,0	1,9452	0,0377	0,3047
323,5	1,9583	0,0188	0,1508	341,6	1,8594	0,0418	0,3533
323,5	1,9336	0,0194	0,1576	341,6	1,9643	0,0436	0,3484
323,5	2,06775	0,0201	0,1531	341,6	1,98635	0,0447	0,3533
<i>етилацетат</i>							
290,5	1,7769	0,0049	0,0924	313,1	1,72035	0,0107	0,2093
290,5	1,2523	0,0037	0,0987	317,7	1,69925	0,0123	2,447
290,5	1,7986	0,0054	0,1016	317,7	1,7511	0,0127	2,442
294,0	1,7643	0,0060	1,151	317,7	1,62715	0,0122	2,534
294,0	1,7972	0,0063	1,177	323,0	1,7021	0,0130	2,581
294,0	1,8808	0,0066	1,188	323,0	1,7536	0,0142	2,727
298,5	1,75485	0,0055	1,061	323,0	1,7022	0,0139	2,76
298,5	1,76305	0,0062	1,181	328,0	1,6838	0,0166	3,32
298,5	1,7915	0,0058	1,096	328,0	1,6873	0,0165	3,303
303,0	1,73315	0,0069	1,347	328,0	1,5123	0,0150	3,35
303,0	1,7733	0,0072	1,364	332,0	1,66505	0,0184	3,731
303,0	1,7601	0,0075	1,442	332,0	1,6664	0,0186	3,758
308,0	1,7448	0,0084	1,629	332,0	1,70575	0,0192	3,79
308,0	1,6861	0,0088	1,755	336,0	1,6679	0,0212	4,279
308,0	1,64405	0,0088	1,801	336,0	1,6898	0,0212	4,223
313,1	1,76445	0,0109	2,079	336,0	1,84375	0,0233	4,255
313,1	1,6985	0,0102	2,031				
<i>2-пропанол</i>							



296,0	1,4634	0,0057	0,892	318,1	1,4115	0,0130	2,116
296,0	1,46155	0,0045	0,711	318,1	1,42575	0,0151	2,434
296,0	1,46365	0,0054	0,844	318,1	1,41255	0,0143	2,334
298,0	1,44195	0,0053	0,849	323,1	1,14365	0,0147	2,962
298,0	1,1824	0,0046	0,889	323,1	0,84	0,0106	2,908
298,0	1,425	0,0059	0,948	323,1	1,007	0,0127	2,907
303,0	1,34465	0,0064	1,099	328,1	1,43065	0,0219	3,526
303,0	1,32035	0,0062	1,075	328,1	1,4679	0,0220	3,452
303,0	1,4584	0,0061	0,966	328,1	1,4363	0,0216	3,456
303,0	1,44905	0,0078	1,243	328,3	1,3947	0,0229	3,781
303,0	1,4512	0,0078	1,241	328,3	1,40655	0,0234	3,831
303,0	1,4546	0,0075	1,182	328,3	1,40375	0,0237	3,887
308,0	1,4367	0,0087	1,39	332,0	1,40125	0,0284	4,655
308,0	1,5538	0,0092	1,359	332,0	1,36635	0,0279	4,689
308,0	1,51435	0,0096	1,456	332,0	1,4497	0,0297	4,705
308,4	1,42495	0,0082	1,320	333,0	1,41665	0,0337	5,468
308,4	1,42155	0,0088	1,421	333,0	1,5712	0,0383	5,595
308,4	1,42055	0,0092	1,487	333,0	1,43275	0,0342	5,479
311,5	1,443	0,0095	1,511	342,1	1,39905	0,0464	7,599
311,5	1,45155	0,0098	1,558	342,1	1,4057	0,0466	7,596
311,5	1,6346	0,0112	1,581	342,1	1,2631	0,0423	7,672
314,0	1,44725	0,0122	1,945	347,5	1,3724	0,0601	10,021
314,0	1,4298	0,0114	1,831	347,5	1,3846	0,0604	9,974
314,0	1,44775	0,0115	1,825	347,5	1,40795	0,0614	9,979
<i>2-пропанон</i>							
281,0	1,56195	0,0050	0,714	293,5	1,55945	0,0092	1,307
281,0	1,5541	0,0051	0,732	295,5	1,14085	0,0079	1,533
281,0	1,63645	0,0052	0,702	295,5	1,41405	0,0101	1,583
282,2	1,5578	0,0055	0,780	297,0	1,53075	0,0084	1,223

282,2	1,30875	0,0048	0,818	297,0	1,55115	0,0079	1,128
283,2	1,55575	0,0059	0,845	298,5	1,52395	0,0098	1,433
283,2	1,5591	0,0054	0,765	298,5	1,57515	0,0109	1,542
283,5	1,56185	0,0052	0,742	298,5	1,5536	0,0112	1,599
283,5	1,51525	0,0055	0,802	298,6	1,50535	0,0086	1,266
283,5	1,3199	0,0045	0,752	298,6	1,3047	0,0073	1,247
284,3	1,689	0,0055	0,726	298,6	1,19905	0,0073	1,357
284,3	1,57135	0,0055	0,773	300,3	1,4091	0,0078	1,234
287,4	1,5533	0,0062	0,883	300,3	1,61075	0,0096	1,328
287,4	1,5234	0,0054	0,790	300,3	1,3159	0,0074	1,253
287,4	1,60305	0,0063	0,876	304,5	1,51265	0,0130	1,914
289,6	1,563	0,0070	0,991	304,5	1,5113	0,0137	2,011
289,6	1,3924	0,0060	0,953	304,5	1,5787	0,0137	1,926
289,6	1,4399	0,0064	0,983	304,6	1,33905	0,0114	1,888
290,5	1,5503	0,0069	0,985	304,6	1,3724	0,0110	1,785
290,5	1,38325	0,0064	1,031	304,6	1,4225	0,0122	1,902
290,5	1,39795	0,0064	1,013	308,5	1,3516	0,0121	1,985
291,5	1,548	0,0075	1,080	308,5	1,1726	0,0102	1,928
291,5	1,48365	0,0072	1,074	308,5	1,14545	0,0106	2,061
291,5	1,4361	0,0069	1,071	312,9	1,36605	0,0141	2,290
292,4	1,0705	0,0049	1,020	312,9	1,1715	0,0118	2,233
292,4	1,5801	0,0079	1,107	312,9	1,0865	0,0112	2,285
293,5	1,54235	0,0093	1,336				
V							
<i>ацетонітрил</i>							
291,5	3,6746	0,0098	0,0398	309,2	3,7099	0,02095	0,0841
291,5	3,23435	0,0085	0,0392	309,2	3,809	0,02145	0,0839
291,5	4,0484	0,0107	0,0394	309,2	3,8065	0,0216	0,0845
296,0	2,6078	0,0084	0,048	312,3	3,87765	0,0247	0,0949

296,0	2,73335	0,0086	0,0469	312,3	3,8599	0,0242	0,0934
296,0	2,4983	0,008	0,0477	312,3	3,9309	0,02505	0,0949
299,1	3,892	0,01405	0,0538	318,6	3,76905	0,0302	0,1193
299,1	3,83255	0,0141	0,0548	318,6	3,8629	0,03145	0,1213
299,1	3,8698	0,0141	0,0543	318,6	3,81325	0,03015	0,1178
302,7	3,99855	0,01715	0,0639	323,1	2,7306	0,0251	0,1369
302,7	3,88075	0,017	0,0653	323,1	3,21355	0,02935	0,136
302,7	3,9124	0,0172	0,0655	323,1	2,86505	0,026	0,1351
304,3	2,9626	0,0135	0,0679	327,1	2,56955	0,02835	0,1642
304,3	3,2666	0,0148	0,0675	327,1	2,5254	0,02765	0,163
304,3	3,15425	0,0143	0,0676	327,1	2,94475	0,03365	0,1701
306,7	3,5174	0,0179	0,0758	332,1	3,044	0,03915	0,1914
306,7	3,30285	0,0171	0,0771	332,1	3,22025	0,04035	0,1865
306,7	4,08035	0,0204	0,0745	332,1	3,5756	0,04575	0,1904
<i>етилацетат</i>							
285,5	4,50175	0,0086	0,0611	317,9	3,56375	0,0211	0,1891
285,5	4,6365	0,00915	0,0631	317,9	4,09185	0,0246	0,192
285,5	4,64565	0,0097	0,0668	318,2	4,352	0,02815	0,2066
292,0	4,7028	0,01245	0,0847	318,2	4,40605	0,0285	0,2066
292,0	4,44425	0,01195	0,086	318,2	4,3871	0,0284	0,2068
292,0	4,56385	0,0125	0,0876	321,7	4,55335	0,0344	0,2412
295,5	3,0476	0,0089	0,0934	321,7	4,3228	0,0297	0,2194
295,5	3,64725	0,0106	0,0929	322,5	2,8433	0,02035	0,2285
295,5	3,55205	0,01085	0,0977	322,5	3,4958	0,02545	0,2325
297,7	4,4518	0,0149	0,107	322,5	3,879	0,02755	0,2268
297,7	4,5097	0,0146	0,1035	327,3	4,28145	0,0332	0,2476
297,8	2,5445	0,00895	0,1124	327,3	4,51725	0,03505	0,2477
297,8	3,01315	0,01	0,1061	327,3	4,3008	0,0335	0,2487
297,8	3,67445	0,01225	0,1066	327,9	2,3028	0,021	0,291

302,2	4,32005	0,01525	0,1129	327,9	2,89415	0,02665	0,2938
302,2	4,74555	0,01725	0,1162	327,9	3,3785	0,03	0,2834
303,8	3,495	0,01325	0,1212	331,5	4,34115	0,0387	0,2845
303,8	3,2939	0,013	0,1262	331,5	4,37815	0,0405	0,2952
303,8	3,2923	0,0124	0,1204	331,5	4,40545	0,04065	0,2944
308,6	4,17985	0,019	0,1453	332,0	3,8232	0,0404	0,3371
308,6	4,36325	0,01955	0,1432	332,0	4,38905	0,04405	0,3202
308,6	4,51075	0,0199	0,141	332,0	4,2639	0,04405	0,3295
313,0	3,16435	0,01665	0,1681	334,5	4,22795	0,04585	0,3459
314,0	4,30915	0,02275	0,1687	334,5	4,35765	0,0479	0,3506
314,0	4,56665	0,02525	0,1766	334,5	4,3319	0,04835	0,3559
314,0	4,54885	0,0258	0,1812	336,0	4,24755	0,04715	0,354
<i>2-пропанол</i>							
292,3	2,49785	0,00625	0,0548	310,2	2,5546	0,0172	0,1473
292,3	2,42105	0,0062	0,0561	310,2	2,6384	0,0178	0,1476
292,3	2,37475	0,0057	0,0526	312,9	2,4159	0,0206	0,1865
296,7	2,3066	0,0075	0,0712	312,9	2,5985	0,02015	0,1696
296,7	2,7202	0,00915	0,0736	312,9	2,5832	0,0215	0,182
298,5	1,89945	0,0078	0,0899	313,5	2,5552	0,0214	0,1831
298,5	2,2897	0,0096	0,0918	313,5	2,60015	0,022	0,185
298,5	2,46635	0,0094	0,0834	313,5	2,4399	0,02005	0,1797
302,5	2,48975	0,0113	0,0993	317,8	2,46375	0,0258	0,2289
302,5	2,61385	0,01205	0,1009	317,8	2,4559	0,02535	0,2256
302,5	2,0761	0,00995	0,1049	317,8	2,49905	0,02625	0,2296
303,5	2,4815	0,01285	0,1133	319,1	2,04465	0,02305	0,2464
303,5	2,50435	0,01225	0,107	319,1	2,17675	0,02325	0,2334
303,5	2,61125	0,014	0,1173	319,1	2,63165	0,0294	0,2441
306,8	2,70795	0,01535	0,124	322,6	2,6115	0,0336	0,2811
306,8	2,77515	0,01595	0,1258	322,6	2,6183	0,0349	0,2912

307,5	2,3854	0,01405	0,1289	322,6	2,64355	0,0353	0,2917
307,5	2,41675	0,01305	0,1182	323,0	2,3536	0,0298	0,2766
307,5	2,44115	0,015	0,1344	323,0	2,58355	0,03425	0,2896
310,2	2,5306	0,01755	0,1517	323,0	2,2775	0,02775	0,2662
<i>2-пропанон</i>							
290,4	2,1154	0,0124	0,1235	305,4	2,2061	0,0213	0,2033
290,4	2,32155	0,0139	0,1262	305,4	2,0101	0,0192	0,2011
290,4	2,4495	0,01455	0,1252	306,8	2,82635	0,02855	0,2127
291,0	2,4163	0,0145	0,1264	306,8	2,8506	0,0282	0,2083
291,0	2,5229	0,01515	0,1265	306,8	2,83615	0,02885	0,2142
291,0	2,5261	0,01535	0,128	310,5	2,65265	0,0297	0,2357
292,0	2,4197	0,01525	0,1328	310,5	2,63115	0,0307	0,2456
292,0	2,15385	0,01365	0,1335	310,5	2,82955	0,03335	0,248
292,0	3,61195	0,0225	0,1313	313,5	2,76345	0,03425	0,2608
294,3	2,542	0,017	0,1409	313,5	2,12245	0,0263	0,2607
294,3	2,0951	0,014	0,1408	314,1	3,5491	0,0455	0,2697
294,3	2,441	0,0165	0,1424	314,1	2,6926	0,0353	0,2758
300,0	2,68735	0,0222	0,174	314,1	1,5953	0,0203	0,2677
300,0	2,6697	0,0212	0,1673	317,2	2,7957	0,03975	0,2991
300,0	2,51065	0,0204	0,1711	317,2	2,60975	0,0366	0,295
300,9	2,50335	0,02115	0,1779	317,2	2,54195	0,03565	0,295
300,9	2,5089	0,0213	0,1788	318,5	2,28285	0,03405	0,3137
300,9	2,56745	0,02115	0,1735	318,5	1,45455	0,0214	0,3094
302,9	2,69	0,02365	0,1851	318,5	2,6881	0,0398	0,3114
302,9	2,72135	0,0239	0,1849	323,2	2,40005	0,03965	0,3473
302,9	2,8303	0,0247	0,1838	323,2	2,6299	0,045	0,3597
305,4	1,93195	0,019	0,2071	323,2	2,42725	0,04115	0,3564
VI							
<i>ацетонітрил</i>							

294,1	1,4767	0,0090	0,0861	317,15	1,7181	0,0240	0,197
294,1	1,7533	0,0099	0,0798	320,95	1,4801	0,0230	0,219
294,15	1,5713	0,0099	0,0890	320,95	1,5070	0,0224	0,209
299,15	1,4989	0,0103	0,0971	320,95	1,4865	0,0233	0,221
299,15	1,5288	0,0107	0,0984	322,65	1,5148	0,0245	0,228
299,15	1,1578	0,0077	0,0940	322,65	1,4995	0,0252	0,237
302,85	3,4871	0,0290	0,1170	322,65	1,5062	0,0244	0,229
302,85	1,4173	0,0123	0,1230	326,15	1,5392	0,0296	0,271
302,85	1,5823	0,0132	0,1180	326,15	1,5869	0,0309	0,274
309,75	1,5235	0,0164	0,1520	326,15	1,5955	0,0311	0,274
309,75	1,6296	0,0168	0,1460	329,15	1,5601	0,0334	0,302
309,75	1,4523	0,0170	0,165	329,15	1,5078	0,0321	0,300
312,75	1,1360	0,0139	0,172	329,15	1,6463	0,0349	0,299
312,75	1,4842	0,0171	0,163	333,65	1,4599	0,0341	0,329
312,75	1,5549	0,0193	0,175	333,65	1,1343	0,0264	0,327
317,15	1,3658	0,0185	0,191	333,65	1,5778	0,0373	0,333
317,15	0,3519	0,0050	0,201				
<i>етилацетат</i>							
289,5	4,3633	0,0145	0,1009	317,4	4,9041	0,0398	0,246
289,5	4,67235	0,01675	0,1088	317,4	5,491	0,04425	0,2442
294,5	3,96105	0,0166	0,1272	318,0	1,9736	0,01605	0,2465
294,5	4,72455	0,0198	0,1272	318,0	1,3443	0,0112	0,2525
294,5	4,3654	0,01825	0,1269	318,0	2,2847	0,0197	0,2613
297,7	1,81195	0,00825	0,1381	322,4	4,84165	0,04515	0,2825
297,7	1,90405	0,0083	0,1323	322,4	4,6712	0,044	0,2854
297,7	4,6278	0,02105	0,138	322,4	4,881	0,04615	0,2864
297,7	4,6055	0,02105	0,1387	322,8	1,48305	0,0149	0,3043
302,5	1,4033	0,00775	0,1675	326,0	1,81905	0,01855	0,3089
302,6	4,31985	0,02265	0,159	327,0	1,72445	0,0192	0,3371

302,6	4,8942	0,0257	0,1593	327,0	1,7736	0,0195	0,3329
302,6	5,33595	0,0287	0,1631	327,0	1,7497	0,0191	0,3306
308,8	1,8201	0,0114	0,1899	329,0	5,0698	0,05925	0,3538
308,8	1,78585	0,01115	0,1893	329,0	5,6025	0,0669	0,3615
313,0	4,6673	0,03265	0,2121	329,0	5,95805	0,0706	0,3587
314,5	1,8738	0,0138	0,2233	330,5	1,76905	0,0214	0,3662
314,5	2,1026	0,01535	0,2213	330,5	1,79935	0,0221	0,3718
316,5	1,66305	0,0129	0,2351	330,5	1,78115	0,02185	0,3713
316,5	2,1189	0,01795	0,2567				
<i>2-пропанол</i>							
296,5	2,67625	0,008	0,073	320,3	1,39695	0,016	0,279
296,5	2,89635	0,0085	0,0716	320,3	1,444	0,0163	0,275
296,5	3,3876	0,01	0,0721	320,3	1,43645	0,0165	0,2798
299,5	2,0632	0,00705	0,0834	324,7	3,705	0,0525	0,345
299,5	2,1259	0,0078	0,0896	324,7	2,96645	0,0422	0,3463
299,5	3,0265	0,0101	0,0815	324,7	4,21935	0,0581	0,3353
301,2	2,53375	0,01025	0,0987	325,2	1,3786	0,01975	0,3488
301,2	2,3563	0,0095	0,0984	325,2	1,6003	0,02295	0,3491
301,2	2,71645	0,01085	0,0975	325,2	1,4412	0,0208	0,3513
302,4	2,0626	0,0082	0,097	329,5	1,4105	0,02685	0,4629
302,4	2,91065	0,0115	0,0964	329,5	1,47385	0,0268	0,4422
302,4	2,95615	0,0118	0,0974	329,5	1,1865	0,02185	0,4479
306,0	3,7901	0,01905	0,1226	334,5	1,40655	0,031	0,5355
306,0	3,82245	0,01955	0,1248	334,5	1,44215	0,033	0,5559
306,0	3,48995	0,0185	0,1293	334,5	1,50685	0,035	0,5642
311,5	3,95045	0,0273	0,1685	340,2	1,38305	0,0389	0,6824
311,5	3,48345	0,02385	0,167	340,2	1,4623	0,04295	0,7124
311,5	3,74525	0,0252	0,1641	340,2	1,4563	0,0404	0,6731
315,4	1,5195	0,0124	0,199	343,0	1,57525	0,0541	0,832

315,4	1,3597	0,01185	0,2125	343,0	1,4487	0,04885	0,817
315,4	1,4557	0,012	0,201	343,0	1,42595	0,0477	0,8106
2-пропанон							
289,9	3,0262	0,02605	0,1721	308,1	2,44165	0,0388	0,3172
289,9	2,92045	0,02415	0,1653	308,1	2,58625	0,0416	0,3211
289,9	2,89435	0,0253	0,1748	309,4	2,87665	0,04895	0,3396
294,5	2,14735	0,0212	0,1973	309,4	2,97205	0,05045	0,3388
294,5	1,8843	0,01935	0,2052	309,4	3,0335	0,0521	0,3428
294,5	1,88075	0,0195	0,2072	313,1	2,78125	0,05295	0,3798
296,0	2,8148	0,0314	0,2229	313,1	2,9052	0,0558	0,3832
296,0	2,5591	0,0285	0,2225	313,1	2,9225	0,0561	0,383
296,0	2,71145	0,03005	0,2215	313,7	2,7371	0,04975	0,3627
297,8	3,76945	0,04395	0,233	313,7	2,74735	0,0505	0,3668
297,8	3,00775	0,0355	0,2358	313,7	2,3944	0,04265	0,3555
300,1	2,48855	0,0312	0,2505	317,5	2,4648	0,0533	0,4312
300,1	2,5784	0,0326	0,2526	317,5	2,5993	0,0567	0,435
300,1	2,4707	0,03155	0,2551	317,5	2,8197	0,0612	0,4328
302,9	3,3557	0,04485	0,267	319,2	2,5611	0,05745	0,4472
302,9	2,8909	0,0379	0,2619	319,2	2,47735	0,05525	0,4447
303,2	2,5009	0,03345	0,2672	319,2	2,52315	0,0548	0,4331
303,2	2,56095	0,0353	0,2753	321,9	1,95665	0,049	0,499
303,2	2,64815	0,03575	0,2696	321,9	3,2069	0,08035	0,4993
308,1	2,6072	0,0415	0,3178	321,9	3,2428	0,0815	0,5008
VII							
<i>ацетонітрил</i>							
288,9	1,9739	0,0003	0,00215	314,5	2,114	0,0014	0,00937
288,9	2,11585	0,0004	0,00268	321,0	2,02715	0,0016	0,0112
288,9	2,13725	0,0004	0,00265	321,0	1,94875	0,0015	0,0109
294,0	1,9416	0,0004	0,00292	321,0	2,04095	0,0017	0,0118



294,0	1,9388	0,0004	0,00292	323,5	1,54035	0,0014	0,0129
294,0	1,9893	0,0005	0,00356	323,5	1,59695	0,0016	0,0142
296,5	1,96385	0,00045	0,00324	323,5	1,5487	0,0015	0,0137
296,5	1,91775	0,00055	0,00406	328,5	1,7158	0,002	0,0165
296,5	2,02485	0,0006	0,00419	328,5	1,648	0,0019	0,0163
303,0	2,18085	0,0007	0,00454	328,5	1,80255	0,0022	0,0173
303,0	2,14945	0,0007	0,00461	334,0	1,6398	0,00255	0,022
303,0	2,1974	0,0008	0,00515	334,0	1,6513	0,0025	0,0214
306,6	2,1549	0,0009	0,00591	334,0	1,79625	0,0027	0,0213
306,6	2,1402	0,0008	0,00529	337,0	2,08245	0,00355	0,0241
306,6	2,19935	0,001	0,00644	337,0	1,983	0,00285	0,0203
309,6	1,95935	0,001	0,00722	337,0	2,122	0,00325	0,0217
309,6	2,1942	0,001	0,00645	342,0	2,08115	0,00515	0,035
309,6	2,02475	0,0011	0,00769	342,0	2,1612	0,00455	0,0298
314,5	2,0734	0,00135	0,00922	342,0	2,1751	0,00495	0,0322
314,5	2,0968	0,0014	0,00945				
<i>етилацетат</i>							
289,5	8,24695	0,00205	0,00754	318,5	4,68885	0,003	0,0194
289,5	4,74745	0,0012	0,00767	318,5	4,2632	0,00275	0,0196
289,5	5,14595	0,0013	0,00767	318,5	4,46985	0,0029	0,0197
293,1	9,6056	0,0028	0,00885	320,8	0,8792	0,0006	0,0207
293,1	10,525	0,003	0,00865	320,8	1,90535	0,0013	0,0207
293,1	10,93685	0,0031	0,0086	323,1	4,13545	0,0031	0,0227
298,0	6,96335	0,00235	0,0102	323,1	4,8361	0,00355	0,0223
298,0	11,2186	0,0039	0,0105	323,1	4,21715	0,00325	0,0234
298,0	8,9058	0,00305	0,0104	328,0	4,9686	0,00415	0,0253
302,6	1,74895	0,0007	0,0121	328,0	4,2358	0,0036	0,0258
302,6	4,65415	0,0019	0,0124	328,0	4,71995	0,004	0,0257
308,5	4,29805	0,00205	0,0145	332,5	4,7269	0,0047	0,0302

308,5	3,94455	0,0019	0,0146	332,5	4,55155	0,0044	0,0293
308,5	4,6221	0,00225	0,0148	332,5	4,5978	0,00455	0,03
313,5	4,2586	0,0023	0,0164	337,5	4,96135	0,00545	0,0333
313,5	4,58145	0,00245	0,0162	337,5	5,44285	0,00595	0,0332
313,5	4,673	0,0025	0,0162	337,5	7,00625	0,00745	0,0323

## Додаток Д. Результати досліджень розчинності в суміші розчинників

Таблиця Д.1

Залежність розчинності досліджуваних речовин від температури в суміші  
розчинників

$T, K$	$m_{ет-ац},$ Г	$m_{бенз},$ Г	$m_{р.р},$ Г	$x_{р.р} \cdot 10^3$	$T, K$	$m_{ет-ац},$ Г	$m_{бенз},$ Г	$m_{р.р},$ Г	$x_{р.р} \cdot 10^3$
<i>I</i>									
<i>етилацетат (75):бензен (25)*</i>									
283,0	1,9220	0,6407	0,0062	0,839	308,0	2,2259	0,7420	0,0162	1,885
283,0	1,3320	0,4440	0,0047	0,918	308,0	2,2310	0,7437	0,0161	1,869
283,0	2,2860	0,7620	0,0082	0,933	308,0	2,2636	0,7545	0,0176	2,020
289,3	2,0627	0,6876	0,0086	1,084	314,0	2,2138	0,7379	0,0197	2,305
289,3	2,1778	0,7259	0,0089	1,063	314,0	2,2179	0,7393	0,0198	2,318
289,3	2,0388	0,6796	0,0082	1,046	314,0	2,2645	0,7548	0,0201	2,305
292,6	2,1725	0,7242	0,0104	1,239	317,7	2,1210	0,7070	0,0217	2,650
292,6	2,1837	0,7279	0,0102	1,214	317,7	2,2185	0,7395	0,0227	2,656
292,6	2,2068	0,7356	0,0103	1,213	317,7	2,2190	0,7397	0,0227	2,650
298,0	1,9994	0,6665	0,0104	1,346	323,0	2,1525	0,7175	0,0247	2,972
298,0	1,4337	0,4779	0,0081	1,459	323,0	2,2238	0,7413	0,0244	2,848
298,0	2,1188	0,7063	0,0124	1,515	323,0	2,2322	0,7441	0,0256	2,976
303,5	2,0338	0,6779	0,0127	1,623	327,5	2,1382	0,7127	0,0290	3,518
303,5	2,1106	0,7035	0,0131	1,613	327,5	2,2143	0,7381	0,0293	3,427
303,5	2,1593	0,7198	0,0136	1,631	327,5	2,2396	0,7465	0,0303	3,509
304,6	2,1636	0,7212	0,0142	1,705	333,5	2,1188	0,7063	0,0316	3,867
304,6	2,3315	0,7772	0,0152	1,694	333,5	2,1593	0,7198	0,0316	3,795
304,6	2,1788	0,7263	0,0149	1,777	333,5	2,1344	0,7115	0,0316	3,839
<i>етилацетат (50):бензен (50)*</i>									
283,4	1,5013	1,5013	0,0046	0,515	302,5	1,3954	1,3954	0,0091	1,096
283,4	1,5264	1,5264	0,0045	0,496	308,2	1,3439	1,3439	0,0099	1,238

283,4	1,5299	1,5299	0,0047	0,517	308,2	1,4584	1,4584	0,0109	1,256
286,0	1,3140	1,3140	0,0043	0,55	308,2	1,4434	1,4434	0,0106	1,234
286,0	1,4126	1,4126	0,0048	0,572	313,5	1,3444	1,3444	0,0126	1,575
286,0	1,0051	1,0051	0,0033	0,552	313,5	1,3614	1,3614	0,0131	1,617
289,2	1,4165	1,4165	0,0058	0,689	313,5	1,3853	1,3853	0,0134	1,625
289,2	1,3646	1,3646	0,0055	0,678	317,5	1,2094	1,2094	0,0124	1,723
289,2	1,3822	1,3822	0,0057	0,694	317,5	1,3803	1,3803	0,0143	1,741
292,5	1,3238	1,3238	0,0061	0,775	317,5	1,4123	1,4123	0,0152	1,808
292,5	1,4541	1,4541	0,0067	0,775	320,8	1,3891	1,3891	0,0162	1,959
292,5	1,4549	1,4549	0,0065	0,751	320,8	1,3538	1,3538	0,0158	1,96
295,1	1,4604	1,4604	0,0073	0,841	320,8	1,3722	1,3722	0,0160	1,959
295,1	1,3821	1,3821	0,0068	0,827	325,2	1,3411	1,3411	0,0185	2,31
295,1	1,4288	1,4288	0,0071	0,836	325,2	1,4267	1,4267	0,0190	2,231
298,0	1,1913	1,1913	0,0063	0,882	325,2	1,4821	1,4821	0,0205	2,323
298,0	1,4083	1,4083	0,0076	0,907	329,0	1,3785	1,3785	0,0205	2,497
298,0	1,3962	1,3962	0,0074	0,891	329,0	1,4443	1,4443	0,0215	2,499
299,3	1,4449	1,4449	0,0083	0,966	329,0	1,4445	1,4445	0,0219	2,545
299,3	1,4182	1,4182	0,0078	0,925	332,4	1,3327	1,3327	0,0220	2,771
299,3	1,4384	1,4384	0,0082	0,959	332,4	1,3788	1,3788	0,0231	2,812
302,5	1,3628	1,3628	0,0087	1,073	332,4	1,4350	1,4350	0,0239	2,795
302,5	1,4394	1,4394	0,0093	1,08					
<i>етилацетат (25):бензен (75)*</i>									
283,0	0,7707	2,3120	0,0028	0,297	314,0	0,8545	2,5635	0,0120	1,141
283,0	0,8403	2,5208	0,0031	0,301	314,0	0,8510	2,5529	0,0108	1,031
283,0	0,7970	2,3910	0,0031	0,318	314,0	0,8717	2,6151	0,0113	1,058
289,3	0,7576	2,2728	0,0039	0,42	317,7	0,8673	2,6020	0,0125	1,143
289,3	0,7773	2,3318	0,0043	0,452	317,7	0,8680	2,6039	0,0131	1,232
289,3	0,8525	2,5575	0,0046	0,436	317,7	0,8329	2,4987	0,0129	1,264
292,6	0,8386	2,5157	0,0051	0,497	323,0	0,8716	2,6149	0,0158	1,474

292,6	0,8483	2,5448	0,0054	0,515	323,0	0,8820	2,6459	0,0163	1,508
292,6	0,8529	2,5586	0,0051	0,488	323,0	0,8618	2,5855	0,0151	1,429
298,0	0,7394	2,2182	0,0050	0,552	327,5	0,8633	2,5899	0,0174	1,644
298,0	0,8496	2,5487	0,0064	0,61	327,5	0,8705	2,6114	0,0166	1,556
298,0	0,8104	2,4312	0,0054	0,544	327,5	0,8549	2,5648	0,0170	1,622
304,6	0,8756	2,6268	0,0091	0,848	333,1	0,8349	2,5046	0,0208	2,031
304,6	0,8636	2,5909	0,0088	0,827	333,1	0,8290	2,4870	0,0210	2,065
304,6	0,8664	2,5991	0,0086	0,806	333,1	0,3412	1,0235	0,0089	2,127
308,0	0,8728	2,6183	0,0092	0,856	335,5	0,8195	2,4586	0,0208	2,064
308,0	0,8723	2,6169	0,0090	0,838	335,5	0,8467	2,5400	0,0230	2,214
308,0	0,8728	2,6184	0,0094	0,874	335,5	0,8576	2,5727	0,0220	2,092