

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ ЕСТЕРІВ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-4-ФЕНІЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІРИМІДИН-5-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ В 2-ПРОПАНОНІ

І. Собечко^{1*}, О. Рідка¹, В. Матійчук², Д. Шевченко¹, В. Дібрівний¹, В. Сергесв¹

¹ Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com;

² Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

За температурною залежністю розчинності естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти (метиловий естер 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти – I; метиловий естер 6-метил-2-оксо-4-4-метоксифеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти – II; етил 6-метил-2-оксо-4-пара-толіл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти – III; етиловий естер 6-метил-2-оксо-4-метоксифеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти – IV) в 2-пропаноні розраховано ентальпію та ентропію їх розчинення та показана сталість цих величин.

Ключові слова: ентальпія розчинення, ентропія розчинення, естери 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6002.316>

1. Вступ

Інтенсивний розвиток синтезу гетероциклічних сполук обумовлений їх широким використанням у харчовій, сільськогосподарській та фармацевтичній промисловості. Зокрема, їх застосування у фармацевтичній промисловості пов'язане з широким спектром біологічної активності [1]. Як відомо [2], у фармацевтичній хімії головною вимогою є застосування особливо чистих речовин на кожному етапі синтезу. Зазвичай, основними методами очистки речовин є сублімація, перегонка та перекристалізація. На практиці для очистки твердих речовин здебільшого використовують перекристалізацію з використанням так званих “класичних” розчинників. Тому дослідження розчинності та термодинамічних параметрів, які супроводжують процес взаємодій розчинника з розчиненою речовиною, є важливим для оптимізації процесів екстракції й очистки органічних сполук.

Метою наших досліджень є за експериментально визначеними температурними залежностями розчинності естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату виявити величини ентальпії та ентропії розчинення.

2. Матеріали та методика експерименту

Для досліджень розчинності у цьому розчиннику обрано 4 похідні 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти (табл. 1), які є найпростішими представниками дигідропіримідинів Біджинеллі, для яких характерний широкий спектр біологічної активності [3].

Чистоту речовин визначали хроматографічно з використанням Agilent 1100 HPLC, обладнаному діодною матрицею та мас-селективним детектором на колоні Zorbax SB-C18, 4,6 mm × 15 mm, елюент А ацетонітрил-вода з 0,1 % TFA (95:5).

Розчинником обрано 2-пропанон, який є цінним промисловим розчинником; завдяки невеликій токсичності застосовують у виробництві лаків, вибухових речовин, лікарських засобів. Перед використанням його очищали фракційною перегонкою з наступною ідентифікацією за показником заломлення ($n_D^{20}_{\text{літ}} = 1,3591$ [4]; $n_D^{20}_{\text{пр}} = 1,3592$) та температурою кипіння ($T_{\text{boil, літ}} = 56,24$ [4]; $T_{\text{boil, пр}} = 55,9$); вміст основного компонента згідно з паспортними даними 99,7 % мас.

Таблиця 1

Структурні формули естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату

Table 1

Structural formulas of esters of 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate

| № | Назва речовини | Брутто-формула | Структурна формула | Молекулярна маса, г/моль |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|
| 1 | Метилловий естер 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти | $C_{13}H_{14}N_2O_3$ | | 246,27 |
| 2 | Метилловий естер 6-метил-2-оксо-4-4-метоксифеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти | $C_{14}H_{16}N_2O_4$ | | 276,29 |
| 3 | Етил 6-метил-2-оксо-4-паратоліл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти | $C_{15}H_{19}N_2O_3$ | | 274,32 |
| 4 | Етиловий естер 6-метил-2-оксо-4-метоксифеніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти | $C_{15}H_{18}N_2O_4$ | | 290,32 |

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 К та залишали кристалізуватися. Осад, що утворився, фільтрували та двічі перекристалізовували з етанолу. Характеристики синтезованих речовин збігалися з літературними даними [3].

Насичення розчинів естерів 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонових кислот проводили у два етапи в герметичній скляній посудині, оснащений тефлоновою мішалкою, термометром та патрубком для відбору проб. На першому етапі речовину витримували в розчиннику за кімнатної температури впродовж двох діб без перемішування. На другому етапі вмикали перемішування (швидкість обертання мішалки – 60–70 об/хв), час якого становив 90 хв за температури досліду. Температуру води в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Для підтвердження встановлення рівноваги досліди проводили як в режимі підвищення, так і пониження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтверджує досягнення стану, близького до рівноваги.

Проби розчинів відбирали серіями з 2–3 зразків і переносили в попередньо зважені з точністю $\pm 0,0002$ г бюкси. Після зважування бюкси відкривали, сушили до постійної маси в термошафі за температури 343 К, визначали масу сухого залишку естеру та розраховували його мольну частку в насиченому розчині. У табл. 2 наведено: масу розчиненої речовини (m_2), розчинність речовини, виражену у мольних частках (x_2), та температуру (T), за якої проводили розчинення.

Таблиця 2

Температурна залежність розчинності естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в 2-пропаноні

Table 2

The temperature dependence of the solubility of esters of 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate in 2-propanone

| T, K | m_2, g | $x_2 \cdot 10^2$ | T, K | m_2, g | $x_2 \cdot 10^2$ | T, K | m_2, g | $x_2 \cdot 10^2$ |
|--------|----------|------------------|--------|----------|------------------|--------|----------|------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| I | | | | | | | | |
| 286,0 | 0,0118 | 0,1662 | 292,4 | 0,0135 | 0,2177 | 298,6 | 0,0141 | 0,2672 |
| 286,0 | 0,0117 | 0,1678 | 293,5 | 0,0143 | 0,2177 | 299,8 | 0,0180 | 0,2729 |
| 286,0 | 0,0113 | 0,1685 | 293,5 | 0,0145 | 0,2186 | 299,8 | 0,0153 | 0,2668 |
| 286,7 | 0,0086 | 0,1713 | 293,5 | 0,0145 | 0,2163 | 299,8 | 0,0190 | 0,2747 |
| 286,7 | 0,0116 | 0,1708 | 294,3 | 0,0146 | 0,2272 | 304,6 | 0,0161 | 0,3272 |
| 286,7 | 0,0117 | 0,1729 | 294,3 | 0,0131 | 0,2269 | 304,6 | 0,0189 | 0,3290 |
| 289,2 | 0,0122 | 0,1859 | 294,3 | 0,0142 | 0,2277 | 304,6 | 0,0171 | 0,3264 |
| 289,2 | 0,0138 | 0,1884 | 296,5 | 0,0157 | 0,2492 | 305,0 | 0,0216 | 0,3222 |
| 289,2 | 0,0137 | 0,1909 | 296,5 | 0,0158 | 0,2454 | 305,0 | 0,0166 | 0,3293 |
| 290,5 | 0,0098 | 0,1998 | 296,5 | 0,0167 | 0,2446 | 308,5 | 0,0208 | 0,3652 |
| 290,5 | 0,0131 | 0,2009 | 297,0 | 0,0102 | 0,2559 | 308,5 | 0,0198 | 0,3691 |
| 290,5 | 0,0131 | 0,2002 | 297,0 | 0,01645 | 0,2535 | 308,5 | 0,0197 | 0,3611 |
| 292,4 | 0,0150 | 0,2131 | 298,6 | 0,01265 | 0,2647 | 312,9 | 0,0234 | 0,4135 |
| 292,4 | 0,0131 | 0,2144 | 298,6 | 0,0126 | 0,2677 | 312,9 | 0,0167 | 0,4210 |

Закінчення таблиці 2

Completion of table 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------|-------------------------------------|
| II | | | | | | | | |
| 292,0 | 0,0320 | 0,2594 | 303,2 | 0,0432 | 0,3827 | 317,2 | 0,0712 | 0,5580 |
| 292,0 | 0,0356 | 0,2598 | 307,5 | 0,0392 | 0,4232 | 317,2 | 0,0757 | 0,5581 |
| 292,0 | 0,0367 | 0,2539 | 307,5 | 0,0307 | 0,4219 | 319,4 | 0,0690 | 0,6105 |
| 294,5 | 0,0233 | 0,2855 | 307,5 | 0,0491 | 0,4233 | 319,4 | 0,0648 | 0,6021 |
| 294,5 | 0,0250 | 0,2929 | 308,1 | 0,0456 | 0,450 | 319,4 | 0,0681 | 0,5994 |
| 294,5 | 0,0288 | 0,2926 | 308,1 | 0,0474 | 0,4386 | 321,9 | 0,0691 | 0,6466 |
| 300,1 | 0,0361 | 0,3461 | 308,1 | 0,0494 | 0,4465 | 321,9 | 0,0669 | 0,6697 |
| 300,1 | 0,0368 | 0,3499 | 313,5 | 0,0376 | 0,5171 | 321,9 | 0,0616 | 0,6619 |
| 300,1 | 0,0433 | 0,35 | 313,5 | 0,0348 | 0,5059 | 323,0 | 0,0605 | 0,6764 |
| 302,9 | 0,0229 | 0,3842 | 313,5 | 0,0483 | 0,514 | 323,0 | 0,0837 | 0,7022 |
| <i>T, K</i> | <i>m₂, Г</i> | <i>x₂·10²</i> | <i>T, K</i> | <i>m₂, Г</i> | <i>x₂·10²</i> | <i>T, K</i> | <i>m₂, Г</i> | <i>x₂·10²</i> |
| 302,9 | 0,0308 | 0,384 | 313,7 | 0,0591 | 0,520 | 323,0 | 0,1026 | 0,7053 |
| 302,9 | 0,0491 | 0,3835 | 313,7 | 0,0608 | 0,5229 | 324,5 | 0,0913 | 0,7383 |
| 303,2 | 0,0390 | 0,3832 | 313,7 | 0,0580 | 0,5276 | 324,5 | 0,0846 | 0,7339 |
| 303,2 | 0,0420 | 0,3753 | 317,2 | 0,0651 | 0,5562 | 324,5 | 0,0897 | 0,7353 |
| III | | | | | | | | |
| 291,0 | 0,0137 | 0,119 | 303,0 | 0,0212 | 0,1779 | 314,1 | 0,0366 | 0,2861 |
| 291,0 | 0,0152 | 0,1265 | 303,0 | 0,0213 | 0,1788 | 314,1 | 0,0375 | 0,4982 |
| 291,0 | 0,0146 | 0,1213 | 303,0 | 0,0212 | 0,1735 | 317,2 | 0,0398 | 0,2991 |
| 292,0 | 0,0144 | 0,1249 | 305,4 | 0,0229 | 0,25 | 317,2 | 0,0366 | 0,295 |
| 292,0 | 0,0137 | 0,1335 | 305,4 | 0,0276 | 0,2635 | 317,2 | 0,0394 | 0,2997 |
| 292,0 | 0,0225 | 0,1313 | 305,4 | 0,0288 | 0,3028 | 317,2 | 0,0290 | 0,2737 |
| 294,3 | 0,0155 | 0,1284 | 307,5 | 0,0286 | 0,2127 | 317,2 | 0,0351 | 0,2884 |
| 294,3 | 0,0120 | 0,1201 | 307,5 | 0,0282 | 0,2083 | 317,2 | 0,0357 | 0,295 |
| 294,3 | 0,0146 | 0,1259 | 307,5 | 0,0289 | 0,2142 | 323,2 | 0,0341 | 0,3137 |
| 300,0 | 0,0222 | 0,174 | 308,5 | 0,0297 | 0,2357 | 323,2 | 0,0214 | 0,3094 |
| 300,0 | 0,0212 | 0,1673 | 308,5 | 0,0307 | 0,2456 | 323,2 | 0,0398 | 0,3114 |
| 300,0 | 0,0204 | 0,1711 | 308,5 | 0,0334 | 0,248 | 323,2 | 0,0397 | 0,3473 |
| 302,9 | 0,0237 | 0,1851 | 313,5 | 0,0343 | 0,2608 | 323,2 | 0,0450 | 0,3597 |
| 302,9 | 0,0239 | 0,1849 | 313,5 | 0,0263 | 0,2607 | 323,2 | 0,0412 | 0,3564 |
| 302,9 | 0,0235 | 0,1748 | 314,1 | 0,0358 | 0,2118 | | | |
| IV | | | | | | | | |
| 289,9 | 0,0261 | 0,1721 | 302,9 | 0,0449 | 0,267 | 313,7 | 0,0498 | 0,3627 |
| 289,9 | 0,0242 | 0,1653 | 302,9 | 0,0379 | 0,2619 | 313,7 | 0,0505 | 0,3668 |
| 289,9 | 0,0253 | 0,1748 | 303,2 | 0,0335 | 0,2672 | 313,7 | 0,0427 | 0,3555 |
| 294,5 | 0,0212 | 0,1973 | 303,2 | 0,0353 | 0,2753 | 317,5 | 0,0533 | 0,4312 |
| 294,5 | 0,0194 | 0,2052 | 303,2 | 0,0358 | 0,2696 | 317,5 | 0,0567 | 0,435 |
| 294,5 | 0,0195 | 0,2072 | 308,1 | 0,0415 | 0,3178 | 317,5 | 0,0612 | 0,4328 |
| 296,0 | 0,0314 | 0,2229 | 308,1 | 0,0388 | 0,3172 | 319,2 | 0,0575 | 0,4472 |
| 296,0 | 0,0285 | 0,2225 | 308,1 | 0,0416 | 0,3211 | 319,2 | 0,0553 | 0,4447 |
| 296,0 | 0,0301 | 0,2215 | 309,4 | 0,0490 | 0,3396 | 319,2 | 0,0548 | 0,4331 |
| 297,8 | 0,0440 | 0,233 | 309,4 | 0,0505 | 0,3388 | 321,9 | 0,0490 | 0,499 |
| 297,8 | 0,0355 | 0,2358 | 309,4 | 0,0521 | 0,3428 | 321,9 | 0,0804 | 0,4993 |
| 300,1 | 0,0312 | 0,2505 | 313,1 | 0,0530 | 0,3798 | 321,9 | 0,0815 | 0,5008 |
| 300,1 | 0,0326 | 0,2526 | 313,1 | 0,0558 | 0,3832 | | | |
| 300,1 | 0,0316 | 0,2551 | 313,1 | 0,0561 | 0,383 | | | |

3. Результати досліджень та їх обговорення

Одержано значення температурної залежності, апроксимовані лінійним рівнянням: $\ln x_2 = A - B/T$, коефіцієнти яких наведено в табл. 3. Тут і далі похибки усіх значень наведено для рівня значимості 0,95.

Диференційні зміни ентальпії ($\Delta_{sol}H^o$) та ентропії ($\Delta_{sol}S^o$) розчинення, розраховані з використанням коефіцієнтів температурної залежності розчинності (табл. 3) за рівняннями 1–2, подано в табл. 3.

$$\Delta_{sol}H^o = R \cdot B \quad (1)$$

$$\Delta_{sol}S^o = R \cdot A \quad (2)$$

Таблиця 3

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

Table 3

Thermodynamic solubility parameters of esters of 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate in 2-propanone

| № | Речовина | A | B | $\Delta_{sol}H^o$, кДж/моль | $\Delta_{sol}S^o$, Дж/моль·К |
|---|----------|-----------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| 1 | I | 4,3±0,13 | 3055±39 | 25,40±0,32 | 35,7±1,1 |
| 2 | II | 4,0±0,18 | 2904±54 | 24,14±0,45 | 33,3±1,5 |
| 3 | III | 3,63±0,12 | 2998±36 | 24,92±0,30 | 30,1±1,0 |
| 4 | IV | 3,99±0,23 | 2999±69 | 24,93±0,57 | 33,2±1,9 |

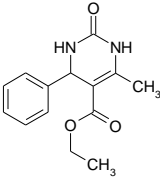
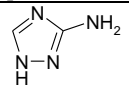
На основі отриманих результатів (табл. 3) величини ентальпій та ентропій змішування в 2-пропаноні нерозпізнані в межах похибок експерименту та розрахунків для естерів 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату. Аналогічне значення ми отримали у попередній праці [7] під час дослідження термодинамічних властивостей етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в 2-пропаноні, тому додатково проаналізували термодинамічні властивості розчинів, наведених у літературі для інших азотовмісних гетероциклічних сполук табл. 4.

Таблиця 4

Термодинамічні параметри розчинення азотовмісних гетероциклічних сполук

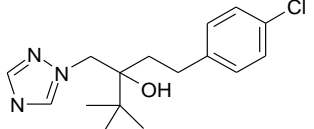
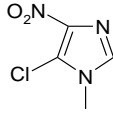
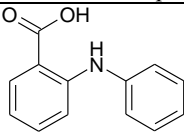
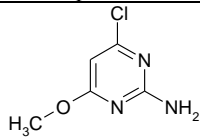
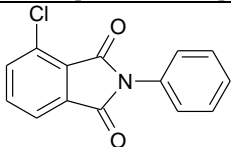
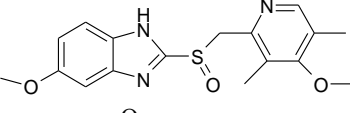
Table 4

Thermodynamic solubility parameters of nitrogen-containing heterocyclic compounds

| Речовина | Молек. маса, г/моль | $\Delta_{sol}H$, кДж/моль | $\Delta_{sol}S$, Дж/моль К | Літ. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  Етил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат | 262,31 | 27,6±1,7 | 37,8±5,7 | 7 |
|  3-Аміно-1,2,4-триазол | 84,08 | 25,4 | 45,1 | 8 |

Закінчення таблиці 4

Completion of table 4

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------|------|----|
|  Тебуконазол | 307,82 | 26,3 | 65,8 | 9 |
|  5-хлоро-1-метил-4-нітроімідазол | 161,55 | 27,3 | 63,2 | 10 |
|  N-фенілантранілова кислота | 213,23 | 27,2 | 63,0 | 11 |
|  2-аміно-4-хлор-6-метоксипіримідин | 159,58 | 27,5 | 59,9 | 12 |
|  3-Хлоро-N-фенілфталімід | 257,67 | 26,7 | 44,2 | 13 |
|  Омепразол | 345,42 | 27,1 | 43,0 | 14 |

Спільний аналіз отриманих експериментальних досліджених речовин з літературними даними показав постійність усіх досліджених величин ентальпій та ентропій розчинення: ($\Delta_{sol}H(\text{average}) \approx 26,2$ кДж/моль; $\Delta_{sol}S(\text{average}) \approx 46,2$ Дж/моль К).

4. Висновки

Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані для прогнозування реакційної поведінки речовин у розчині, а також для оптимізації процесів очищення та розділення.

1. *Kovtunen V. O.* Drugs with effect on the central nervous system. Kyiv: Perun, 1997. 464 p. (in Ukrainian).
2. *Mashkovsky M. D.* Medicinal products. Moskow: The New Wave, 2012. 1216 p. (in Russian).
3. *Sandhu S., Sandhu J.* Past, present and future of the Biginelli reaction: a criticalperspective // ARKIVOC. 2012. (i). P. 66–130.
4. Chemistry Web-book [Electronic resource]. Access mode: <http://webbook.nist.gov>
5. *Sobechko I. B., Van-Chin-Syan Yu. Ya., Kochubei V. V.* et al. The thermodynamic properties of furan-2-carboxylic and 3- (2-furyl) -2-propenoic acids // Russ. J. Phys. Chem. V. 88, No. 12. P. 1885–1892 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024414120322>
6. *Sobechko I. B., Prokop R. T.* Thermodynamic characteristics of 1-methyl-2-pyrrolicarboxylic acid dissolution in organic solvents // The Issues of Chemistry and Chemical Technology. 2013. No. 4. P.12–15 (in Russian).
7. *Ridka O., Matiychuk V., Sobechko I., Kochubei V., Sergeev. V.* Thermodynamic properties of the solubility of methyl ester of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahidropirymidin-5- carboxylic acid // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Iss. 59, Pt. 2. P. 341–347 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.341>
8. *Xinbao Li, Hongkun Zhao.* Solubility determination and thermodynamic modelling of 3-amino-1,2,4-triazole in ten organic solvents from T = 283.15 K to T = 318.15 K and mixing properties of solutions // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 104. P. 189–200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.09.033>
9. *Yanxun Li, Congcong Li.* Solubility and thermodynamic functions of tebuconazole in nine organic solvents from T = (278.15 to 313.15) K and mixing properties of solutions // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 106. P. 243–255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.11.032>
10. *Jian Wang.* Thermodynamic modelling for solubility of 5-chloro-1-methyl-4-nitroimidazole in eleven organic solvents from T = (283.15 to 318.15) K // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 105. P. 58–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.10.006>
11. *Ganbing Yao, Qingcang Yao.* Solubility of N-phenylanthranilic acid in nine organic solvents from T = (283.15 to 318.15) K: Determination and modelling // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 103. P. 218–227. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.08.017>
12. *Ganbing Yao, Zhanxiang Xia, Zhihui Li.* Thermodynamic study of solubility for 2-amino-4-chloro-6-methoxypyrimidine in twelve organic solvents at temperatures from 273.15 K to 323.15 K // J. Chem. Thermodyn. 2017. Vol. 105. P. 187–197. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.10.020>
13. *Cunbin Du, Hongkun Zhao.* Solubility of 3-chloro-N-phenylphthalimide in ten organic solvents from T = (288.15 to 323.15) K: Determination and modelling // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 96. P. 187–195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.01.003>
14. *Gang Wu, Yonghong Hu, Pengfei Gu, Wenge Yang, Chunxiao Wang, Zhiwen Ding, Yang Cao.* Thermodynamic models for determination of the solubility of omeprazole in pure and mixture organic solvents from (278.15 to 333.15) K // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 94. P.177–185. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.11.005>

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE SOLUBILITY OF METHYL ESTER OF 6-METHYL-2-OXO-4-ARYL-1,2,3,4-TETRAHYDROPIRIMIDYN-5-CARBOXYLIC ACID

I. Sobechko^{1*}, O. Ridka¹, V. Matiychuk², D. Shevchenko¹, V. Dibrivnyi¹, V. Sergeev¹

¹ National University "Lviv Polytechnic",
Bandera Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine
e-mail: phys.chem.lp@gmail.com;

² Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

For the researches there were selected methyl 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate (I), methyl ester of 6-methyl-2-oxo-4-4-methoxyphenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid (II), ethyl 6-methyl-2-oxo-4-para-tolyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid (III) and ethyl ester of 6-methyl-2-oxo-4-methoxyphenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid (IV) that are the representative of Biginelli Dihydropyrimidines, and shows a wide range of biological activity.

Enthalpy and entropy of dissolution from the temperature dependence of the solubility in 2-propanone of (I) ($\Delta_{sol}H=25.40\pm 0.32$ kJ/mol; $\Delta_{sol}S=35.7\pm 1.1$ J/mol·K), (II) ($\Delta_{sol}H=24.14\pm 0.45$ kJ/mol; $\Delta_{sol}S=33.3\pm 1.5$ J/mol·K), (III) ($\Delta_{sol}H=24.92\pm 0.30$ kJ/mol; $\Delta_{sol}S=30.1\pm 1.0$ J/mol·K) and (IV) ($\Delta_{sol}H=24.93\pm 0.57$ kJ/mol; $\Delta_{sol}S=33.2\pm 1.9$ J/mol·K) were determined.

The analysis of the experimental data obtained from the investigated substances and the literary data showed that all enthalpies and entropies of dissolution are constant. ($\Delta_{sol}H$ (average) ≈ 26.2 kJ/mol; $\Delta_{sol}S$ (average) ≈ 46.2 J/mol·K).

Positive or close to 0 thermodynamic parameters of solubility of the compound under study at 298K indicate that the destruction of intermolecular bonds in individual substances requires higher energy expenditure than is allocated as a result of the formation of new intermolecular bonds in the systems under study.

As a result of investigations thermodynamic properties of solubility of four most simple representatives of esters 6-methyl-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylate in 2-propanone were determined. The experimental and calculated data can be used to predict the reaction behavior of the substance in the solution, and to optimize purification and separation processes.

Keywords: enthalpy of dissolution, entropy of dissolution, esters of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-carboxylate.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019