

О. Р. Рідка¹, В. С. Матійчук², І. Б. Собечко¹, В. В. Сергєєв¹, Н. І. Тищенко³

¹ Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізичної аналітичної та загальної хімії

² Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра органічної хімії

³ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, відділ фізико-хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокompозитів
phys.chem.lp@gmail.com

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТИЛ 6-МЕТИЛ-2-ОКСО-4-ФЕНІЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГІДРОПІРИМІДИН-5-КАРБОКСИЛАТУ ТА ЙОГО РОЗЧИНІВ В ЕТИЛАЦЕТАТІ І БЕНЗОЛІ ТА ЇХ СУМІШАХ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.02.012>

За експериментально визначеною температурною залежністю розчинності метил-6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти в етилацетаті, бензолі та їх сумішах пораховано величини ентальпії та ентропії розчинення. Значення ентальпії та ентропії змішування за 298 К пораховані з врахуванням ентальпії та ентропії плавлення, визначених за даними дериватографічного методу аналізу та перерахованих до 298 К. Показано вплив розчинників та їх сумішей на розчинність та ентальпії і ентропії змішування. Встановлено присутність компенсаційного ефекту процесу змішування за 298 К.

Ключові слова: метиловий естер 6-метил-2-оксо-4-арил-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти; ентальпія і ентропія розчинення, змішування, плавлення.

Вступ

Необхідність синтезу шестичленних гетероциклічних сполук, котрі містять один або декілька гетероатомів азоту, зумовлена широким спектром їх застосування у різних галузях промисловості. Так, однією з основних вимог застосування речовин у харчовій та фармацевтичній промисловості є використання особливо чистих речовин. Зазвичай процеси синтезу та очищення твердих речовин відбуваються за участі індивідуальних розчинників або їх сумішей, тому оптимізація цих процесів є неможливою без визначення термодинамічних параметрів їх розчинення. В останні роки з'явилося багато робіт [1–6] з визначення термодинамічних властивостей розчинності сполук у ряді індивідуальних розчинників та їхніх сумішей. Представлена робота є однією з таких. Її метою є дослідження термодинамічних властивостей розчинності метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата, який проявляє широкий спектр біологічної активності [7] в органічних розчинниках різної полярності та їхніх сумішей.

Матеріали та методи досліджень

Метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилат, структурну

формулу якого наведено на рис. 1, отримували взаємодією 0,05 моль бензойного альдегіду, 0,05 моль карбаміду та 0,075 моль метилового естеру ацетощової кислоти в середовищі етанолу за присутності концентрованої хлоридної кислоти. Після кип'ятіння упродовж 3 годин реакційну суміш охолоджували до 273 К та залишали до повної кристалізації речовини у вигляді осаду. Осад відфільтровували та двічі перекристалізували з етанолу. Вихід основного продукту становив 83 %.

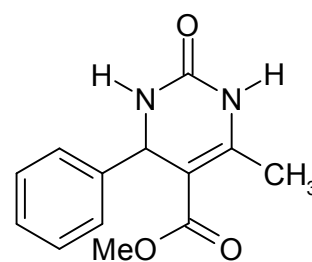


Рис. 1. Структурна формула метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату

Ідентифікацію метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти проводили за результатами ЯМР спектроскопії з використанням ЯМР спектроскопії

тометра Varian 400 (400 МГц). Розчинником слугував ДМСО-D6. Спектр ЯМР ^1H δ : 2,25(с, 3H, CH₃), 3,53(с, 3H, CH₃), 5,14(с, 1H, CH), 7,20–7,35 (м, 5H, Ph), 7,75 (с, 1H, NH), 9,22 (с, 1H, NH).

Чистоту речовини визначали хроматографічно, використовуючи Agilent 1100 HPLC, який обладнаний мас-селективним детектором на колоні Zorbax SB-C18, 4.6 mm \times 15 mm та діодною матрицею, елюент А ацетонітрил-вода з 0,1 % TFA (95:5). Чистота речовини становить 99,9 %.

Дослідження розчинності метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідро-піримідин-5-карбоксилата проводили в органічних багатотоннажних розчинниках, а саме у бензолі, етилацетаті та їхніх сумішах. Перед застосуванням розчинники піддавали очистці методами перекристалізації та фракційної перегонки з подальшою їх ідентифікацією за температурою кипіння (T_{boil}) та показником заломлення (n_D^{20}) табл.1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості розчинників

Розчинник	T_{boil} °C		n_D^{20}	
	експ.	літ. [8]	експ.	літ. [8]
Бензол	79,8	80,1	1,5014	1,5017
Етилацетат	76,9	77,1	1,3723	1,3724

Чистоту розчинників підтверджували методом газоріднинної хроматографії, вміст основного компонента складав 99,8 %мас.

Розчинення метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату здійснювали в герметичній скляній колбі з мішалкою, зворотним холодильником, термометром та патрубком для відбору проб. Температуру води в термостаті підтримували з точністю $\pm 0,1$ К. Насичення розчинів проводили не менше ніж 48 год за постійного перемішування (швидкість обертання мішалки – 60–70 об/хв) за температури досліду. Досліди проводили в режимах як підвищення, так і пониження температури. Відсутність петлі гістерезису на кривій температурної залежності розчинності підтвердило досягнення стану, близького до рівноваги.

Проби розчинів відбирали серіями з 2–3 зразків з використанням попередньо зважених герметичних бюксів, з подальшим видаленням

розчинника при 343 К. Зважування на всіх етапах здійснювали з використанням ваг ВЛР-200 з точністю $\pm 0,0002$ г.

Термогравіметричні дослідження проводили з використанням дериватографа “Q–1500 D” системи Paulik- Paulik-Erday в динамічному режимі в атмосфері повітря зі швидкістю нагріву 5 град/хв, з використанням платинового тиглю (рис. 2).

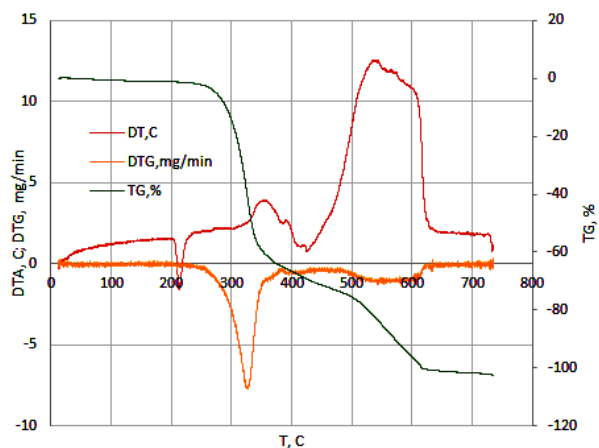


Рис. 2. Дериватограма метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата

Результати досліджень та їх обговорення

Результати експериментального визначення температурної залежності розчинності метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбонової кислоти, виражені у мольних частках ($x_{p.p.}$) в етилацетаті та бензолі наведено в табл. 2, а у суміші розчинників – у табл. 3. У цих таблицях наведено: $m_{ет-ац}$; $бенз$ – маси розчинників; $m_{p.p.}$ – маси розчиненої речовини; T – температуру, за якої визначено розчинність.

Таблиця 2

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

T , К	$m_{ет-ац, бенз}$, Г	$m_{p.p.}$, Г	$x_{p.p.} \cdot 10^3$
1	2	3	4
<i>етилацетат</i>			
287,4	1,8880	0,0059	1,13
287,4	1,9373	0,0061	1,13
287,4	2,1058	0,0065	1,10

Продовження табл. 2

Закінчення табл. 2

1	2	3	4
293,1	1,7869	0,0068	1,37
293,1	1,7935	0,0069	1,37
293,1	1,5755	0,0060	1,36
294,5	1,6400	0,0064	1,39
294,5	1,6019	0,0062	1,39
295,7	1,4007	0,0056	1,43
295,7	1,4763	0,0059	1,43
295,7	1,8191	0,0072	1,43
297,0	1,4321	0,0063	1,57
297,0	1,9290	0,0080	1,49
297,0	2,2603	0,0096	1,53
299,7	1,8957	0,0087	1,65
299,7	2,0251	0,0094	1,66
299,7	1,8796	0,0091	1,73
300,5	1,8458	0,0085	1,65
300,5	1,7961	0,0083	1,66
300,5	1,9838	0,0095	1,72
304,0	1,7614	0,0090	1,84
304,0	1,9394	0,0101	1,86
304,0	1,8286	0,0094	1,85
310,0	1,4350	0,0091	2,28
310,0	1,7691	0,0108	2,19
310,0	1,8278	0,0112	2,19
318,5	1,9247	0,0150	2,78
318,5	1,6604	0,0128	2,76
318,5	1,6084	0,0126	2,81
322,5	1,7528	0,0162	3,30
322,5	1,8757	0,0174	3,31
322,5	1,8084	0,0167	3,29
328,8	1,7557	0,0201	4,09
328,8	1,8986	0,0210	3,94
328,8	1,7600	0,0199	4,03
331,8	1,9000	0,0228	4,28
331,8	1,8428	0,0224	4,33
331,8	1,5117	0,0182	4,29
$\ln N_2=(3,25\pm 0,2)-(2892\pm 63)*1/T; R=0,99$			
<i>бензол</i>			
287,0	1,7425	0,0008	0,146
287,0	1,5928	0,0007	0,14
287,0	1,5960	0,0007	0,139
290,6	1,7123	0,0009	0,167
290,6	1,7819	0,0009	0,16
290,6	2,0803	0,0011	0,168
296,6	1,9529	0,0014	0,219
296,6	1,5504	0,0011	0,215
301,5	1,6340	0,0014	0,272
301,5	1,4398	0,0012	0,265
301,5	1,5552	0,0013	0,265
304,8	1,8806	0,0018	0,304
304,8	1,4263	0,0014	0,312

1	2	3	4
304,8	1,6060	0,0016	0,316
307,2	2,1231	0,0024	0,359
307,2	1,5540	0,0018	0,357
307,2	1,8044	0,0020	0,352
309,5	1,8715	0,0022	0,373
309,5	1,6515	0,0019	0,365
309,5	1,5129	0,0018	0,378
312,0	5,0495	0,0068	0,427
312,0	2,1277	0,0028	0,418
312,0	1,6152	0,0021	0,413
314,3	2,1714	0,0031	0,453
314,3	1,6452	0,0024	0,463
314,3	2,0896	0,0029	0,44
318,0	1,9254	0,0034	0,552
318,0	1,5995	0,0028	0,556
318,0	1,5768	0,0027	0,543
323,4	1,7894	0,0036	0,638
323,4	1,7686	0,0036	0,646
323,4	1,8853	0,0038	0,64
328,6	2,0198	0,0050	0,785
328,6	1,7676	0,0044	0,79
328,6	1,6108	0,0040	0,788
331,3	1,8565	0,0050	0,854
331,3	1,7808	0,0050	0,882
331,3	1,7415	0,0048	0,865
334,7	1,9977	0,0064	1,016
334,7	1,5389	0,0049	1,01
334,7	1,7372	0,0056	1,023
$\ln N_2=(4,85\pm 0,16)-(3940\pm 50)*1/T; R=0,99$			

Таблиця 3

**Температурна залежність розчинності метил
6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-
тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в суміші
етилацетат:бензол**

T, K	$m_{ет-ац}$, Г	$m_{бенз}$, Г	$m_{р.р}$, Г	$x_{р.р} \cdot 10^3$
1	2	3	4	5
<i>етилацетат (75):бензол (25)*</i>				
283,0	1,9220	0,6407	0,0062	0,839
283,0	1,3320	0,4440	0,0047	0,918
283,0	2,2860	0,7620	0,0082	0,933
289,3	2,0627	0,6876	0,0086	1,084
289,3	2,1778	0,7259	0,0089	1,063
289,3	2,0388	0,6796	0,0082	1,046
292,6	2,1725	0,7242	0,0104	1,239
292,6	2,1837	0,7279	0,0102	1,214
292,6	2,2068	0,7356	0,0103	1,213
298,0	1,9994	0,6665	0,0104	1,346
298,0	1,4337	0,4779	0,0081	1,459

Продовження табл. 3

Продовження табл. 3

1	2	3	4	5
298,0	2,1188	0,7063	0,0124	1,515
303,5	2,0338	0,6779	0,0127	1,623
303,5	2,1106	0,7035	0,0131	1,613
303,5	2,1593	0,7198	0,0136	1,631
304,6	2,1636	0,7212	0,0142	1,705
304,6	2,3315	0,7772	0,0152	1,694
304,6	2,1788	0,7263	0,0149	1,777
308,0	2,2259	0,7420	0,0162	1,885
308,0	2,2310	0,7437	0,0161	1,869
308,0	2,2636	0,7545	0,0176	2,020
314,0	2,2138	0,7379	0,0197	2,305
314,0	2,2179	0,7393	0,0198	2,318
314,0	2,2645	0,7548	0,0201	2,305
317,7	2,1210	0,7070	0,0217	2,650
317,7	2,2185	0,7395	0,0227	2,656
317,7	2,2190	0,7397	0,0227	2,650
323,0	2,1525	0,7175	0,0247	2,972
323,0	2,2238	0,7413	0,0244	2,848
323,0	2,2322	0,7441	0,0256	2,976
327,5	2,1382	0,7127	0,0290	3,518
327,5	2,2143	0,7381	0,0293	3,427
327,5	2,2396	0,7465	0,0303	3,509
333,5	2,1188	0,7063	0,0316	3,867
333,5	2,1593	0,7198	0,0316	3,795
333,5	2,1344	0,7115	0,0316	3,839
ln N ₂ =(2,86±0,24)-(2803±75)*1/T; R =0,99				
<i>етилацетат (50):бензол (50)*</i>				
283,4	1,5013	1,5013	0,0046	0,515
283,4	1,5264	1,5264	0,0045	0,496
283,4	1,5299	1,5299	0,0047	0,517
286,0	1,3140	1,3140	0,0043	0,55
286,0	1,4126	1,4126	0,0048	0,572
286,0	1,0051	1,0051	0,0033	0,552
289,2	1,4165	1,4165	0,0058	0,689
289,2	1,3646	1,3646	0,0055	0,678
289,2	1,3822	1,3822	0,0057	0,694
292,5	1,3238	1,3238	0,0061	0,775
292,5	1,4541	1,4541	0,0067	0,775
292,5	1,4549	1,4549	0,0065	0,751
295,1	1,4604	1,4604	0,0073	0,841
295,1	1,3821	1,3821	0,0068	0,827
295,1	1,4288	1,4288	0,0071	0,836
298,0	1,1913	1,1913	0,0063	0,882
298,0	1,4083	1,4083	0,0076	0,907
298,0	1,3962	1,3962	0,0074	0,891
299,3	1,4449	1,4449	0,0083	0,966
299,3	1,4182	1,4182	0,0078	0,925
299,3	1,4384	1,4384	0,0082	0,959
302,5	1,3628	1,3628	0,0087	1,073
302,5	1,4394	1,4394	0,0093	1,08

1	2	3	4	5
302,5	1,3954	1,3954	0,0091	1,096
308,2	1,3439	1,3439	0,0099	1,238
308,2	1,4584	1,4584	0,0109	1,256
308,2	1,4434	1,4434	0,0106	1,234
313,5	1,3444	1,3444	0,0126	1,575
313,5	1,3614	1,3614	0,0131	1,617
313,5	1,3853	1,3853	0,0134	1,625
317,5	1,2094	1,2094	0,0124	1,723
317,5	1,3803	1,3803	0,0143	1,741
317,5	1,4123	1,4123	0,0152	1,808
320,8	1,3891	1,3891	0,0162	1,959
320,8	1,3538	1,3538	0,0158	1,96
320,8	1,3722	1,3722	0,0160	1,959
325,2	1,3411	1,3411	0,0185	2,31
325,2	1,4267	1,4267	0,0190	2,231
325,2	1,4821	1,4821	0,0205	2,323
329,0	1,3785	1,3785	0,0205	2,497
329,0	1,4443	1,4443	0,0215	2,499
329,0	1,4445	1,4445	0,0219	2,545
332,4	1,3327	1,3327	0,0220	2,771
332,4	1,3788	1,3788	0,0231	2,812
332,4	1,4350	1,4350	0,0239	2,795
ln N ₂ =(3,84±0,17)-(3230±53)*1/T; R = 0,99				
<i>етилацетат (25):бензол (75)*</i>				
283,0	0,7707	2,3120	0,0028	0,297
283,0	0,8403	2,5208	0,0031	0,301
283,0	0,7970	2,3910	0,0031	0,318
289,3	0,7576	2,2728	0,0039	0,42
289,3	0,7773	2,3318	0,0043	0,452
289,3	0,8525	2,5575	0,0046	0,436
292,6	0,8386	2,5157	0,0051	0,497
292,6	0,8483	2,5448	0,0054	0,515
292,6	0,8529	2,5586	0,0051	0,488
298,0	0,7394	2,2182	0,0050	0,552
298,0	0,8496	2,5487	0,0064	0,61
298,0	0,8104	2,4312	0,0054	0,544
304,6	0,8756	2,6268	0,0091	0,848
304,6	0,8636	2,5909	0,0088	0,827
304,6	0,8664	2,5991	0,0086	0,806
308,0	0,8728	2,6183	0,0092	0,856
308,0	0,8723	2,6169	0,0090	0,838
308,0	0,8728	2,6184	0,0094	0,874
314,0	0,8545	2,5635	0,0120	1,141
314,0	0,8510	2,5529	0,0108	1,031
314,0	0,8717	2,6151	0,0113	1,058
317,7	0,8673	2,6020	0,0125	1,143
317,7	0,8680	2,6039	0,0131	1,232
317,7	0,8329	2,4987	0,0129	1,264
323,0	0,8716	2,6149	0,0158	1,474
323,0	0,8820	2,6459	0,0163	1,508

Закінчення табл. 3

Таблиця 4

1	2	3	4	5
323,0	0,8618	2,5855	0,0151	1,429
327,5	0,8633	2,5899	0,0174	1,644
327,5	0,8705	2,6114	0,0166	1,556
327,5	0,8549	2,5648	0,0170	1,622
333,1	0,8349	2,5046	0,0208	2,031
333,1	0,8290	2,4870	0,0210	2,065
333,1	0,3412	1,0235	0,0089	2,127
335,5	0,8195	2,4586	0,0208	2,064
335,5	0,8467	2,5400	0,0230	2,214
335,5	0,8576	2,5727	0,0220	2,092
ln N ₂ =(4,11±0,32)-(3438±98)*1/T; R =0,99				

* Співвідношення етилацетат:бензол, % мас.

Також у табл. 2 та 3 наведено лінійні рівняння $\ln x_2 = \Delta_{sol}S/R - \Delta_{sol}H/(R \cdot T)$, отримані в результаті обробки експериментальних даних; де: $\Delta_{sol}S$ – зміна ентропії в процесі розчинення $\Delta_{sol}H$ – диференційна теплота розчинення. Тут і далі вибіркові дисперсії величин, отримані в результаті обробки експериментальних даних методом найменших квадратів, представлені з урахуванням коефіцієнта Стюдента з рівнем значимості 0,95.

Термодинамічні параметри розчинності $\Delta_{sol}H$ і $\Delta_{sol}S$ можна представити сумою відповідних параметрів фазового переходу кристалічного метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата в рідку фазу з параметрами їх змішування з розчинником чи їх сумішшю (рівняння 1, 2).

$$\Delta_{sol}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{mix}H \quad (1)$$

$$\text{та } \Delta_{sol}S = \Delta_{fus}S + \Delta_{mix}S \quad (2)$$

Для визначення зміни ентальпії ($\Delta_{mix}H$) і ентропії ($\Delta_{mix}S$) змішування необхідно враховувати величину ентальпії ($\Delta_{fus}H$) і ентропії ($\Delta_{fus}S$) плавлення метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилата при середній температурі дослідів з визначення їх розчинності. Величини ентальпій та ентропій плавлення при температурі плавлення, визначені в попередній роботі [9] та уточнені тепер, становлять: $\Delta_{fus}H_{487,7} = 32,9 \pm 1,7$ кДж/моль; $\Delta_{fus}S_{487,7} = 67,5 \pm 2,0$ Дж/(мольК).

Середніми температурами дослідів з визначення розчинності є 309–310 К, які є близькими до загальноприйнятої 298 К, тому, нами було прийнято рішення розрахувати термодинамічні параметри плавлення та змішування при 298 К.

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

та їх сумішах за 298К.

Розч.	$\Delta_{sol}H$	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{sol}S$	$\Delta_{mix}S$
	кДж/моль		Дж/моль·К	
етилац.	24,05±0,53	0,7±2,0	27,0±1,7	-15,1±4,3
бензол	32,76±0,42	9,4±1,9	40,3±1,3	-2,6±2,5
75:25*	23,30±0,62	-0,1±1,9	23,8±2,0	-19,1±2,9
50:50*	26,85±0,44	3,4±1,9	31,9±1,4	-11,0±2,5
25:75*	28,58±0,81	5,2±2,0	34,2±2,7	-8,7±3,4

*співвідношення етилацетат:бензол, % мас.

Величину ентальпії та ентропії плавлення досліджуваної речовини перераховували до 298 К за рівняннями, наведеними у роботі [10,11]: $\Delta_{fus}H_{298} = 23,4 \pm 1,8$ кДж/моль, $\Delta_{fus}S_{298} = 32,9 \pm 2,1$ Дж/мольК. У табл. 4 наведено термодинамічні параметри розчинності досліджуваної сполуки за 298 К, розраховані за рівняннями 1 та 2, позитивні або близькі до 0 в межах похибок експерименту та розрахунків свідчать, що на руйнування міжмолекулярних зв'язків в індивідуальних речовинах потрібні більші витрати енергії, ніж виділяється в результаті утворенні нових міжмолекулярних зв'язків у досліджуваних системах.

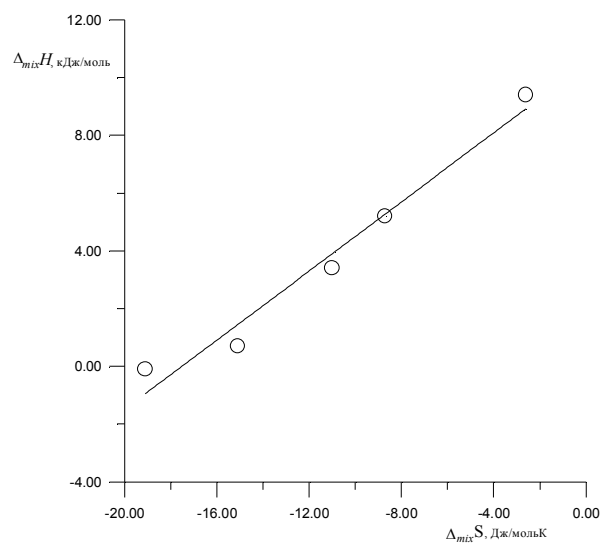


Рис. 2. Залежність між ентальпією та ентропією змішування метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в етилацетаті та бензолі та їх сумішах

Також нам вдалось встановити присутність компенсаційного ефекту процесу змішування метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату з етилацетатом, бензолом та їх сумішами (рис. 2), рівняння 3.

$$\Delta_{mix}H_{298} = 0,598 \cdot \Delta_{mix}S_{298} + 10,48. \quad (3)$$

Висновок

У результаті проведених досліджень визначено термодинамічні властивості розчинності для метил 6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-кар-боксилату в органічних розчинниках різної полярності та їх сумішах. Отримані експериментальні та розрахункові дані можуть бути використані для оптимізації процесів очищення та розділення, прогнозування реакційної поведінки речовини у розчині.

Література

1. Tianhua Huang, Dingqiang Lu, Xiuquan Ling, Xinxian Wang, Tongqi Liu, Fangfang Shen, Kefei He. (2017). Thermodynamic models for determination of the solid-liquid equilibrium of istradefylline in ethyl acetate plus (isopropanol, tetrahydrofuran, acetone) binary solvent mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*. 111. 31-40. doi: 10.1016/j.jct.2017.03.015
2. Huan Shen, Songgu Wu, Yumin Liu, Kangli Li., Shijie Xu, Junbo Gong. (2017). Determination and correlation of Avermectin B1a solubility in different binary solvent mixtures at temperatures from (283.15 to 313.15) K. *J. Chem Thermodynamics*. 105. 253-266. doi: 10.1016/j.jct.2016.10.022
3. Jinxiu Wang, Chuang Xie, Qiuxiang Yin, Linggang Tao, Jun Lv, Yongli Wang, ... Hongxun Hao. (2016). Measurement and correlation of solubility of cefmenoxime hydrochloride in pure solvents and binary

solvent mixtures. *J. Chem Thermodynamics*. 95. 63-71. doi: 10.1016/j.jct.2015.11.024

4. Zhengyang Han, Hongxun Hao, HaoWu, Qi Liu, Shuyi Zong, Xin Huang. (2019). Solubility and thermodynamic properties of dirithromycin form A and form B in pure solvents and binary solvent mixture. *J. Chem Thermodynamics*. 132. 240-249. doi: 10.1016/j.jct.2018.12.044

5. Yüfang Wu, Jiangwei Gao, Suyue Yan, Chenmeng Wu, Bin Hu. (2019) The dissolution behavior and apparent thermodynamic analysis of temozolomide in pure and mixed solvents. *J. Chem Thermodynamics*. 132. 240-249. doi: 10.1016/j.jct.2018.11.026

6. JiaxinWu, RenjieXu, XinYuan, JiaZhao JianWang. (2019). Equilibrium solubility of dinitolmide in several neat solvents and binary aqueous co-solvent mixtures: Experimental determination and thermodynamic analysis. *J. Chem Thermodynamics*. 132. 373-382. . doi: 10.1016/j.jct.2019.01.013

7. Sandhu S., Sandhu J. (2012). *Past, present and future of the Biginelli reaction: a critical perspective*. ARKAT-USA, 1(i), 66-130. doi: 10.3998/ark.5550190.0013.103.

8. *Chemistry Web-book* [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://webbook.nist.gov>.

9. Рідка О. Р., Матійчук В.С., Собечко І. Б., Кочубей В. В., Сергеев В. В. (2017). Термодинамічні властивості метил-6-метил-2-оксо-4-феніл-1,2,3,4-тетрагідропіримідин-5-карбоксилату в органічних розчинниках. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. 868. 57-61.

10. Собечко И. Б., Прокоп Р. Т., Горак Ю. И. и др. Термодинамические характеристики растворения 1-метил-2-пирролкарбоновой кислоты в органических растворителях *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. 4. 12-15.

11. Собечко И. Б., Ван-Чин-Сян Ю. Я., Кочубей В. В. и др. Термодинамические свойства фуран-2-карбоновой и 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислот *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88. 12. С. 1885-1892.

O. R. Ridka¹, V. S. Matiychuk², I. B. Sobechko³, V. V. Serheyev⁴, N. I. Tishchenko⁵

¹ Lviv Polytechnic National University, Department of Physical Analytical and General Chemistry

² Franko National University of Lviv, Department of Organic Chemistry

³ The Institute of Materials Science. I.M. Frantsevich NASU, Department of Physical Chemistry and Technology of Nanostructured Ceramics and Nanocomposites

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF METHYL ESTER OF 6-METHYL-2-OXO-4-ARYL-1,2,3,4-TETRAHIDROPIRIMIDYN-5-CARBOXYLATE IN ETHYLACETATE AND BENZENE AND THEIR MIXTURE

From the temperature dependence of the solubility of methyl ester of 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahidropirymidyn-5-carboxylic acid in ethyl acetate, benzene and their mixture dissolution enthalpies and entropies were determined. Enthalpies and entropies of mixing at 298K were calculated using enthalpies and entropies of fusion determined by differential-thermal-analysis and adjusted to 298 K. The influence of solvent on the solubility and magnitude of the enthalpy and entropy of mixing at 298 K was shown. Compensatory effect of mixing process at 298 K were determined.

Key words: methyl 6-methyl-2-oxo-4-aryl-1,2,3,4-tetrahidropirymidyn-5-carboxylate; enthalpy and entropy of dissolution, mixing, fusion.