

## 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;

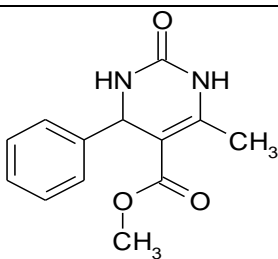
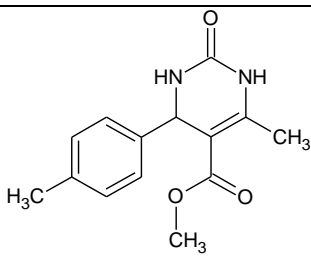
– проаналізовано можливість використання адитивних схем для розрахунку ентальпії утворення даного класу сполук.

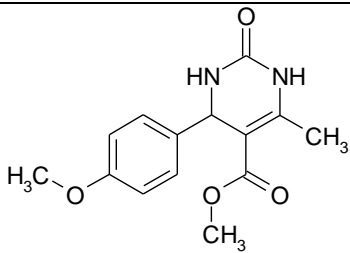
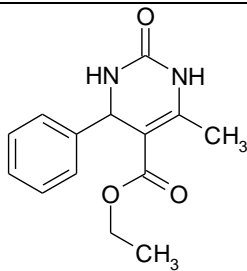
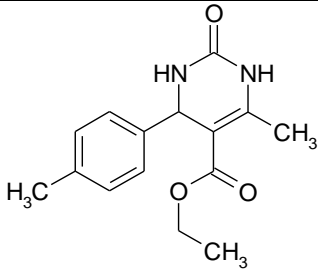
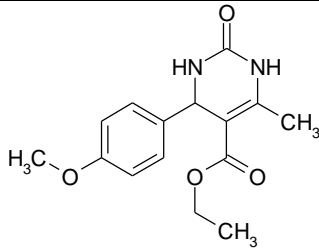
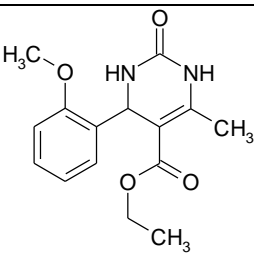
### Практичне значення одержаних результатів.

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	$473,5 \pm 1,1$	$C_{14}H_{16}O_3N_2$	260,29	$480,6 \pm 1,1$
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	$494,4 \pm 1,0$	$C_{15}H_{18}O_4N_2$	290,32	$481,3 \pm 1,1$
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		$534,4 \pm 1,8$	

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 сублімації 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 – бензол

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;

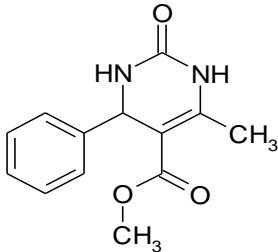
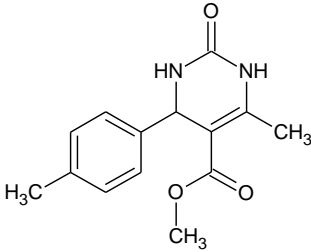
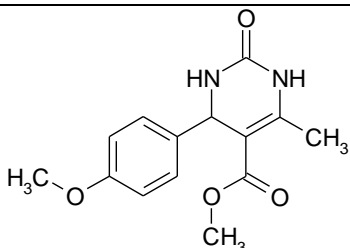
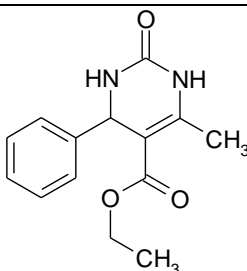
- the influence of the properties of the investigated compounds on the thermodynamic parameters of their solutions in organic solvents is analyzed;
- the possibility of using additive schemes to calculate the enthalpy of formation of this class of compounds is analyzed.

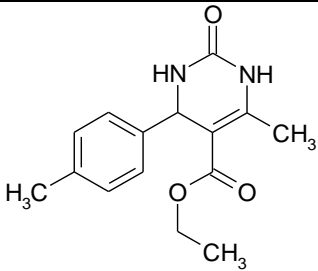
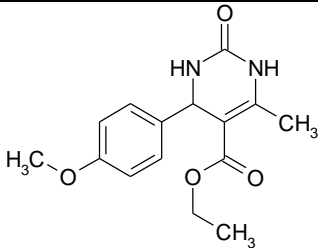
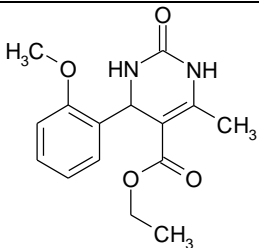
### The practical significance of the obtained results.

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</i> <sub>fus</sub> , K	Substance	<i>M</i> , g/mol	<i>T</i> <sub>fus</sub> , 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 ( $\Delta_{sol}H^o_{298,15}$ ,  $\Delta_{sol}S^o_{298,15}$ ) and mixing ( $\Delta_{mix}H^o_{298,15}$ ,  $\Delta_{mix}S^o_{298,15}$ ) 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	$\Delta_{sol}H^o$	$\Delta_{mix}H^o$	$\Delta_{sol}S^o$	$\Delta_{mix}S^o$
	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.