

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ  
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ  
ЗА  
ШАГОМ**

**ТОМ 5  
ВЫПУСК**

**1**

**2024**

ИЗДАНИЕ  
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

# ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 5  
Выпуск 1

Ярославль 2024

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

## РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:	Д.Б. БЕРЕЗИН (акад. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)
Заместитель главного редактора:	И.Г. АБРАМОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)
Ответственный секретарь:	О.С. ГОРЯЧЕВА (канд. хим. наук, доц., г. Ярославль)
Редакционная коллегия:	А.Н. БЛАЗНОВ (д-р техн. наук, доц., г. Бийск) Н.А. БРАГИНА (д-р хим. наук, доц., г. Москва) Н.Е. ГАЛАНИН (д-р хим. наук, доц., г. Иваново) Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) Е.А. ИНДЕЙКИН (канд. хим. наук, проф., г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (член-корр. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль), М.В. КЛЮЕВ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново) А.В. КОЛОБОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.Д. КОТОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль) Е.Р. КОФАНОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) Н.Н. КРУК (д-р физ.-мат. наук, доц., г. Минск, Республика Беларусь) Е.А. КУРГАНОВА (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д-р хим. наук, г. Иваново). А.Е. ЛЕБЕДЕВ (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль) В.Е. МАЙЗЛИШ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново) Т.Е. НИКИФОРОВА (д-р хим. наук, доц., г. Иваново) Н.А. ПОЛИТАЕВА (академик МАНЭБ, д-р техн. наук, проф., г. Санкт-Петербург) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль) С.М. САФАРМАМАДОВ (д-р хим. наук, проф., г. Душанбе, Республика Таджикистан) М.Е. СОЛОВЬЕВ (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль), А.В. ТАРАСОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) М.Ю. ТАРШИС (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)
Редакторы:	М.А. Канакотина, В.Б. Доронина, О.А. Юрасова О.С. Полагина
Английский перевод:	Л.А. Тюкина
Компьютерная вёрстка:	А.С. Фролов
Корректор:	О.А. Юрасова
Учредитель и адрес редакции:	ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Зарегистрирован:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Периодичность:	4 раза в год
Форма:	цифровое издание
Подписка и распространение:	свободный доступ
Представитель редакции:	Абрамов Игорь Геннадьевич Телефон +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Представитель технической поддержки:	Фролов Александр Сергеевич frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY  
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY  
TOWARDS TECHNOLOGY  
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 5  
Issue 1**

**Yaroslavl 2024**

# SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL FROM CHEMISTRY TOWARDS TECHNOLOGY STEP-BY-STEP

## EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	O.S. GORJACHEVA (Candidate of Chemical Sc., Associate Prof., Yaroslavl)
Editorial Team:	A.N. BLAZNOV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Biysk) N.A. BRAGINA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Moscow) N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) N.E. GALANIN (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. INDEYKIN (Candidate of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAYKIN (Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl) M.V. KLYUEV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) E.R. KOFANOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. KOLOBOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.D. KOTOV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.N. KRUK (Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor, Minsk, Republic of Belarus) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Ivanovo) A.E. LEBEDEV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) T.E. NIKIFOROVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) N.A. POLITAYEVA (Academician of the International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (MANEB), Doctor of Technical Sciences, Prof., St. Petersburg) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.M. SAFARMAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Republic of Tajikistan) M.E. SOLOVIEV (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.Yu. TARSHIS (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
Editors:	M.A. Kanakotina, V.B. Doronina, O.A. Yurasova, O.S. Polagina
English translation:	L.A. Tyukina
Computer layout:	A.S. Frolov
Proofreader:	O.A. Yurasova
Founder; editorial office address:	Yaroslavl State Technical University 150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



## СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева, А. А. Пакина, Н. Г. Иванова*  
8 Сравнительная характеристика неординарного явления «термоактивируемого изобарического парциального уплотнения структуры» воды как растворенного вещества в некоторых алканолах и алкиламинах
- Р. С. Бегунов, Л. И. Савина, А. И. Хлопотинин*  
33 Основной и побочный процессы при восстановлении 1-(2-нитроарил)-1H-бензотриазола
- Ж. В. Чиркова, Е. С. Макарова, А. М. Урядова, С. И. Филимонов,  
М. С. Шалабанова, С. А. Ивановский*  
40 Аминолиз гексагидрохромено[4,3-d]пиримидин-2,5-дионов
- Т. Е. Никифорова, Д. А. Вокурова*  
48 Сорбция ионов Cu(II) и Fe(II) хлопковой целлюлозой, модифицированной диэтилентриамином
- В. К. Леонтьев, К. Н. Будников, И. А. Поткин, Е. Б. Кочеткова*  
58 Оценка эффективности газожидкостного эжекционного аппарата с различным диаметром эжектора
- Д. В. Ситанов, Д. И. Блинов*  
65 Контроль содержания металлов в составе биологических структур
- Н. В. Красникова, С. В. Красников, Е. А. Большакова, П. Г. Королева,  
А. А. Наметкина, В. С. Ясонов*  
75 Синтез и характеристика четырех новых карбоксилатных комплексов меди(II) с фрагментом адамантана



## СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- E. V. Ivanov, E. Yu. Lebedeva, A. A. Pakina, N. G. Ivanova*  
85 Comparative description of the extraordinary phenomenon "thermally activated isobaric partial structure compaction" of water as a solute in some alkanols and alkylamines
- R. S. Begunov, L. I. Savina, A. I. Khlopotinin*  
107 Main and by-processes at 1-(2-nitroaryl)-1*H*-benzotriazole reduction
- Zh. V. Chirkova, E. S. Makarova, A. M. Uryadova, S. I. Filimonov, M. S. Shalabanova, S. A. Ivanovsky*  
114 Aminolysis of hexahydrochromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2,5-diones
- T. E. Nikiforova, D. A. Vokurova*  
122 Cu (II) and Fe (II) ion sorption by cotton cellulose modified with diethylenetriamine
- V.K. Leontiev, K.N. Budnikov, I.A. Potkin, E.B. Kochetkova*  
131 Efficiency assessment of gas-liquid ejection apparatus with different ejector diameters
- D. V. Sitanov, D. I. Blinov*  
137 Metal content monitoring in the biological structures
- N. V. Krasnikova, S. V. Krasnikov, E. A. Bolshakova, P. G. Koroleva, A. A. Nametkina, V. S. Yasonov*  
145 Synthesis and characteristics of four new copper(II) carboxylate complexes with adamantane fragment



Научная статья

УДК 544.031:544.35.038:544.353.2:546.212

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОРДИНАРНОГО ЯВЛЕНИЯ «ТЕРМОАКТИВИРУЕМОГО ИЗОБАРИЧЕСКОГО ПАРЦИАЛЬНОГО УПЛОТНЕНИЯ СТРУКТУРЫ» ВОДЫ КАК РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА В НЕКОТОРЫХ АЛКАНОЛАХ И АЛКИЛАМИНАХ

Е. В. Иванов<sup>1</sup>, Е. Ю. Лебедева<sup>1</sup>, А. А. Пакина<sup>2</sup>, Н. Г. Иванова<sup>3</sup>

Евгений Викторович Иванов, канд. хим. наук, старший научный сотрудник; Елена Юрьевна Лебедева, канд. хим. наук, научный сотрудник; Арина Алексеевна Пакина, студент; Надежда Геннадьевна Иванова, канд. хим. наук, доцент

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия  
evi@isc-ras.ru, eyl@isc-ras.ru

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
arinapakina22@gmail.com

<sup>3</sup>Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, Россия,  
nadezhda.ing@gmail.com

**Ключевые слова:**  
растворенная вода,  
сольватация,  
метанол,  
трет-бутанол,  
трет-пентанол,  
трет-бутиламин,  
этилендиамин,  
стандартные  
молярные объемы,  
отрицательная  
парциальная  
молярная  
расширяемость

**Аннотация.** В обзоре обобщены имеющиеся в литературе сведения, включая опубликованные авторами результаты собственных прецизионных денсиметрических измерений, по исследованию необычного с физической точки зрения явления «термоактивируемого изобарического парциального уплотнения структуры» (ТИПУС) растворенной воды или ее т.н. «отрицательной парциальной молярной расширяемости» (ОПМР) в ряде органических растворителей. В качестве последних представлены амфипротонные гидроксилсодержащие среды трех спиртов: метилового (МС), третичных бутилового (ТБС) и амилового или пентилового (ТПС), а также протофильные среды двух аминов: трет-бутиламина (ТБА) и этилендиамина (ЭДА). Обсуждаемое явление ТИПУС, связанное с уменьшением стандартного (парциального при бесконечном разведении) объема сольватированной воды с ростом температуры, было обнаружено около полувека назад в алканольных растворах H<sub>2</sub>O и сравнительно недавно – в водосодержащих средах алкиламинов. Однако до настоящего времени этот неординарный эффект пока еще не обрел своего физически обоснованного толкования, которое позволило бы прогнозировать возможность проявления ТИПУС в конкретно выбранной для исследования бинарной жидкофазной системе. Проведенный нами всесторонний анализ существующей на сегодняшний день информации по рассматриваемому вопросу позволил сделать несколько умозаключений касательно основных характеристик стандартного раствора H<sub>2</sub>O в органическом растворителе, благодаря которым возникают столь неординарные изменения в объеме образующегося сольватоконплеса воды под влиянием повышающейся температуры. Во-первых, энергетические параметры межмолекулярного взаимодействия (относительного сродства) вода – растворитель заметно доминируют над таковыми при взаимодействии





*растворитель – растворитель, и эти различия становятся все более выраженными с ростом температуры. Во-вторых, вследствие указанных различий, обнаруживается более высокий темп термического расширения структуры органического растворителя в объеме (inbulk), чем это имеет место в случае воздействия температуры на структурную упаковку образующегося смешанного молекулярного агрегата или сольватного комплекса воды. В-третьих, различие в параметрах взаимодействия вода – растворитель и растворитель – растворитель находится в зависимости не только от протонодонорных/акцепторных свойств контактирующих в растворе молекул, но и от конфигурации структурной упаковки сольватирующей среды, обуславливающей характер стерических препятствий для образования Н-связей. С учетом этих обстоятельств установлено, что абсолютные величины упомянутых параметров относительного сродства при 298,15 К возрастают в ряду: МС << ЭДА ≈ ТБА < ТПС < ТБА, что может свидетельствовать об относительном усилении в указанной последовательности специфического взаимодействия (главным образом, через образование водородных связей) между молекулами воды и амфипротонного или прототфильного растворителя. Иначе говоря, в обсуждаемых жидких средах алкиламинов (ТБА и ЭДА) и третично-изомерных алканолов (ТБС и ТПС) – с наиболее выраженной основностью – указанная выше разница в энергиях водородной связи растворитель-растворитель и вода-растворитель оказалась заметно большей, чем в структурной упаковке метанольного раствора воды, где способность компонентов к специфическим взаимодействиям вполне сопоставима.*

---

**Для цитирования:**

Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю., Пакина А.А., Иванова Н.Г. Сравнительная характеристика неординарного явления «термоактивируемого изобарического парциального уплотнения структуры» воды как растворенного вещества в некоторых алканолах и алкиламинах // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 8-32 URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

**Введение**

Уникальность структурной природы жидкой воды (или ее водородного/кислородного изотополога) как индивидуального (*унарного*) растворителя основывается, прежде всего, на способности ее молекул к образованию пространственно-координированной непрерывной (континуальной) трехмерной сетки водородных связей различной конфигурации [1]. С точки зрения проявления особенностей 3D-структуры воды в специфических (через Н-связывание) межмолекулярных взаимодействиях, пожалуй, наиболее интересным представляется факт аномального изменения объемных свойств водной среды при низких температурах. То есть структура жидкофазной воды претерпевает с ростом температуры такую трансформацию, результатом которой становится появление максимума плотности или минимума молярного объема ( $V_w$ ) рассматриваемого растворителя. Хорошо известно, что явление уменьшения  $V_w$  при повышении температуры, или т.н. «отрицательного расширения» структурной упаковки, для нормальной (протиевой) воды наблюдается в весьма узком температурном интервале от 273,15 до 277,13 К. При переходе к дейтериевой ( $D_2O$ ) и тритиевой ( $T_2O$ ) водам данный диапазон температур становится более широким, составляя соответственно (276,97–284,34) К и (277,63–286,55) К [2-7]. То же самое относится



и к «тяжелокислородным» ( $-^{17}\text{O}$ ,  $-^{18}\text{O}$ ) или «смешанным» изотопологам воды [4, 5]. Наличие максимума плотности указывает на то, что каждый из изотопологов жидкой воды не является простой однокомпонентной системой. Поэтому в литературе уже много лет активно обсуждаются различные модели гетерогенной структуры водной среды (см., например, в [7-13]). Аномальные свойства воды в имеющихся ныне модельных подходах чаще всего связываются с двумя формами локальных структур или кластеров. При этом «высокоплотная» (*high-density*) форма характеризуется наличием заметно менее развитой сетки водородных связей, чем соответствующая «низкоплотная» (*low-density*) форма. Благодаря тетраэдрически-координированной или *открытой* структуре водной матрицы, термоактивируемое равновесие между двумя указанными структурными формами является необходимым условием для возникновения аномалий в изменении как плотности, так и молярного объема воды, с соответствующими корреляциями водородных связей, характеризующих тетраэдрическую сеть [11-13].

Термин «отрицательное тепловое расширение» (ОТР) начал широко использоваться в научной литературе, пожалуй, с конца восьмидесятых годов прошлого века [14]. До этого обсуждаемый необычный объемный эффект именовался как «сокращение при нагревании» (*contraction upon heating*). В литературе неоднократно отмечалось, что с чисто физической точки зрения аббревиатура ОТР не кажется обоснованной [2, 15-17]. Процесс объемного расширения жидкого (твердого) вещества при постоянном давлении формально должен быть связан с положительными термодинамическими величинами  $E_p = \alpha_p V = (\partial V / \partial T)_p$ , где  $E_p$  и  $\alpha_p$  - изобарная молярная расширяемость и коэффициент термического расширения соответственно. Однако термин ОТР в настоящее время является общепринятым в научном сообществе при изучении соединений, характеризующихся уменьшением как линейных, так и объемных параметров с ростом температуры. Внутренние механизмы возникновения ОТР весьма специфичны и в подавляющем большинстве случаев описаны для твердофазных (кристаллических, гибридных, аморфных или полимерных) материалов [2]. Как упомянуто выше, среди унарных растворителей подобными свойствами обладает жидкая вода, хотя и в очень узком температурном интервале.

Справедливости ради, здесь следует также обратить внимание на то, что кроме жидкой протонированной воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и ее изотопологов подобного рода аномалия в изменении молярного объема свойственна также и изотопу жидкого гелия  $^4\text{He}$ , плотность которого, вследствие явления сверхтекучести (в криогенных условиях), максимальна при 2,17 К [18]. Но как и в наших предыдущих работах по рассматриваемой проблеме [1, 2, 7, 15-17, 19, 20] в данном обзоре мы будем вести речь об эффектах ОТР, которые проявляются в бинарных жидкофазных системах, находящиеся исключительно лишь в «обычных» условиях, т.е. при температурах, начиная с  $T = 273,15$  К и выше, атмосферном давлении ( $p \sim 0,1$  МПа). Это вызвано условиями «протекания» большинства биохимических и целого ряда технологически важных процессов, в которых свойства и состояние присутствующего водного компонента играет определяющую роль [1, 7, 21-25]. Как мы отмечали ранее [1], наличие (а иногда и отсутствие) примесей воды в реакционной среде может повлечь за собой достаточно серьезные последствия. Вода в качестве растворенного вещества теряет свою характеристическую или ажурную



структуру, а вместе с ней и многие уникальные свойства. При этом молекулы, ассоциаты или кластеры водного компонента оказывают существенное возмущающее влияние на «сольватное окружение», что приводит в итоге к возникновению качественно нового растворителя с иными, чем у безводной органической среды, физико-химическими и термодинамическими свойствами [1, 7, 15-17, 19, 23-27].

В свою очередь, структурное поведение воды в случае предельно низкого содержания ее в некоторых амфипротных органических растворителях, где отсутствует характерная для водной среды 3D-сетка водородных связей, остается пока еще малоизученным. В основном это касается фактов проявления необычного с физической точки зрения эффекта уменьшения с ростом температуры парциального молярного объема воды или ее т.н. «отрицательной парциальной молярной расширяемости» (ОПМР) как растворенного вещества в отдельных сольватирующих средах. Рассматриваемое явление «сжатия» стандартного  $V_2^{\circ}$  (парциального  $\bar{V}_2^{\infty}$  или кажущегося  $V_{\phi,2}^{\infty}$  при бесконечном разбавлении) молярного объема растворенного вещества при повышении температуры было обнаружено около полувека назад при исследовании растворов воды и мочевины в метиловом спирте (МС), а также воды в *третичном* бутиловом спирте (ТБС) [28-31]. Дальнейшие прецизионные денсиметрические исследования [7, 15, 19, 20, 32-40] подтвердили правомерность сделанных ранее выводов об атипичном изменении объема, занимаемого молекулами воды, будучи сольватированными в среде каждого из указанных выше алканолов. Более того, был установлен факт наличия отрицательной производной  $(\partial V_w^{\circ} / \partial T)_p$  для воды, растворенной в третичном амиловом или *трет*-пентиловом спирте (ТПС) [41]. Однако в данном случае отражающее явление ОПМР отрицательное значение  $E_{p,w}^{\circ}$  наблюдается лишь в диапазоне температур до  $T \approx 300$  К, выше которого рассматриваемая величина стандартной молярной расширяемости растворенной в ТПС воды меняет знак с отрицательного на положительный. Особый интерес вызывают полученные сравнительно недавно результаты денсиметрического исследования растворов воды в протофильных сольватирующих средах двух алкиламинов - *третичного* бутилового амина (ТБА) и этилендиамина (ЭДА) [17, 42, 43]. Основной вклад в работах по установлению и интерпретации обсуждаемого неординарного явления в водосодержащих алкиламинах принадлежит авторам данного обзора и Г.И. Егорову с группой сотрудников ИХР РАН (г. Иваново) [17, 43]. Как показано ниже (в последующих разделах настоящей работы), наряду с обнаруженным феноменом ОПМР растворенная в ТБА и ЭДА вода испытывает наиболее выраженную «потерю» объема, достигающую более  $9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $T > 290$  К {в случае системы (ТБА + H<sub>2</sub>O) [17]}.

Учитывая это, исследование состояния и сольватации молекул воды в жидких средах упомянутых выше алканолов и алкиламинов, а также характера воздействия содержащегося в микроколичествах водного компонента на структурную упаковку и термодинамические характеристики окружающего растворителя являются актуальной задачей как физикохимии растворов, так и целого ряда современных технологий, базирующихся на использовании неводных систем. Среди таковых следует выделить технологические процессы разделения и экстракции жидких систем, а также направленные на получение особо чистых соединений. Основываясь на биохимической



и физиологической точке зрения, весьма примечательным представляется также факт наличия явления ОПМР в стандартных растворах мочевины (М) в тех же органических средах, что и в случае обсуждаемых водосодержащих систем [2, 16, 28, 44, 45]. Это подтверждает имеющиеся во многих литературных источниках (см., например, в [46-54]) выводы о высокой степени комплементарности образующихся в водном растворе М структур. С другой стороны, это является свидетельством незаменимости М как основного метаболита в протекающих в живом организме физиологически важных процессах. Вместе с тем освещение данного вопроса не входит в задачи настоящего обзорного исследования и требует отдельного рассмотрения.

Приступая непосредственно к анализу имеющихся в литературе сведений об объемных свойствах и структурном состоянии бесконечно разбавленных (стандартных) растворов воды в метанольной, *трет*-бутанольной, *трет*-пентанольной и упомянутых выше алкиламиновых средах, нельзя не остановиться и на основополагающе важной проблеме терминологического описания обсуждаемого нами неординарного явления. Прежде всего, необходимо заметить, что термин «отрицательная парциальная молярная расширяемость» с соответствующей аббревиатурой ОПМР был введен в научный обиход два десятилетия назад некоторыми из авторов данного обзора (Е.В. Ивановым и Е.Ю. Лебедевой) в соавторстве (с ныне покойным) проф. В.К. Абросимовым [15]. При этом авторы [15] констатировали, что указанная терминология носит формальный характер, и ее за неимением другого, более физически обоснованного определения рассматриваемого объемного эффекта, следует применять с достаточной долей осторожности, «закавычивая». Дело в том, что ситуация становится весьма противоречивой, если заменить унарный растворитель с эффектом ОТР (см. выше) на бинарный раствор, бесконечно разбавленный по отношению к одному из его компонентов. В такой (двухкомпонентной) системе только парциальный или кажущийся молярный объем растворенного вещества  $\bar{V}_w^\infty = V_{\phi,w}^\infty (\equiv V_w^\circ)$  показывает тенденцию к его уменьшению при повышении температуры. Иначе говоря, объем, занимаемый одним молем растворенной воды (в качестве структурной единицы раствора) при условии полного исключения взаимодействия между молекулами  $H_2O$ , должен гипотетически уменьшаться на фоне термически расширяющейся сольватирующей среды *inbulk* (в объеме растворителя). В этом состоит некоторая «абсурдность» термина ОПМР, о чем красноречиво свидетельствуют итоговые результаты недавней дискуссии по данному вопросу в научной литературе [2, 55].

В этой связи нами ранее [2, 16, 17, 45, 56] были предприняты попытки изменить данную ситуацию на основе представлений о нормальной (т.е. положительной по знаку) изобарной термической расширяемости как раствора в целом, так и его составляющих, с привлечением известных термодинамических и полуэмпирических модельных приближений [7, 57-59]. В частности установлено, что основная причина уменьшения  $V_w^\circ$  с ростом температуры (или наличия отрицательного знака у  $E_{p,w}^\circ$ ) состоит в различии скоростей объемного расширения структурной упаковки амфипротного растворителя в сольватном окружении растворенного вещества и в объеме образовавшегося стандартного раствора. Вследствие этого возникает эффект относительного «сжатия» или, точнее сказать, уплотнения структуры локального смешанного агрегата



(сольватокompлекса воды) на фоне термоактивируемого «разрыхления» молекулярной упаковки *балковского* растворителя. Поэтому при упоминании обсуждаемого здесь неординарного объемного эффекта далее будем придерживаться, на наш взгляд, более физически обоснованной терминологии – *термоактивируемое изобарическое парциальное уплотнение структуры* образующегося сольватного комплекса (сокращенно ТИПУС).

### **Обсуждение результатов исследования явления ТИПУС в стандартных растворах воды**

Анализ сопровождающих явление ТИПУС структурно-энергетических преобразований, происходящих в жидкой среде амфипротного органического растворителя под влиянием растворенных (сольватированных) в нем молекул воды, невозможен без привлечения данных о физико-химических и термодинамических свойствах как образовавшегося стандартного бинарного раствора, так и его компонентов. Напомним, что, согласно рекомендациям ИЮПАК [60-62], *стандартное состояние* постулирует гипотетическое существование молекул растворенного вещества (в нашем случае – воды) исключительно в мономерной форме в окружении бесконечно большого количества молекул растворителя. Очевидно, что в таком растворе полностью отсутствуют зависящие от его концентрации взаимодействия вода – вода, а все объемные (структурные) изменения имеют место только в окружающей сольватирующей среде под воздействием силового поля молекулы растворенного вещества, при условии, что последняя остается фактически несжимаемой. Это допущение во многом облегчает интерпретацию структурных и термодинамических эффектов, индуцированных взаимодействиями в водосодержащей органической среде [1, 7, 37, 38, 63]. Поскольку процесс «деполимеризации» воды напрямую связан с химической природой растворяющей (или сольватирующей) органической среды, т.е. с ее молекулярной структурой и способностью к донорно-акцепторному и/или иному взаимодействию, рассмотрим основные характеристики выбранных амфипротных растворителей, в которых проявляется эффект ТИПУС.

### **Сравнительный анализ амфипротных органических растворителей, характеризующихся наличием в них эффекта ТИПУС или «отрицательной парциальной молярной расширяемости» сольватированного водного компонента**

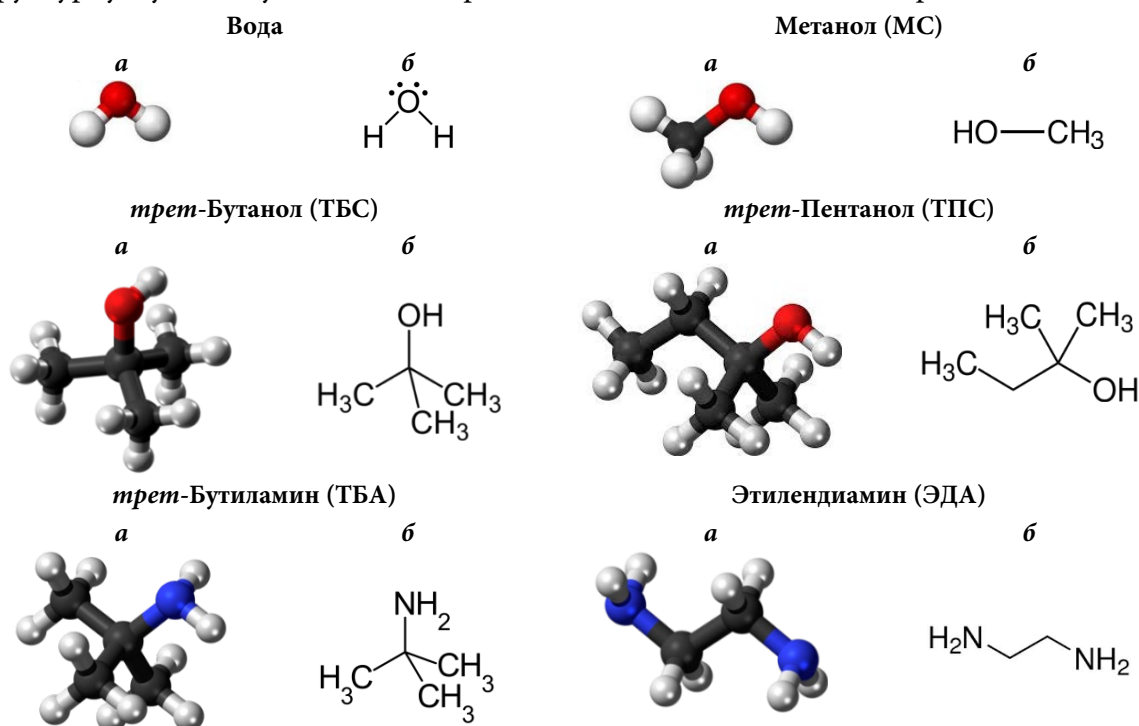
По общепринятой классификации [64, 65], базирующейся на теории кислот и оснований Льюиса и протолитической теории Брэнстеда-Лоури, рассматриваемые нами *амфипротные* растворители условно делятся на *амфипротонные гидроксилсодержащие* (МС, ТБС и ТПС), включая воду, и *протофильные доноры Н-связи* (ТБА и ЭДА). В свою очередь, первые из них (амфипротонные кислотные и основные) включают в себя подгруппы растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью  $\epsilon^*$  (вода и МС) и с низким значением  $\epsilon^*$  (ТБС и ТПС). Преимущественно основные протофильные жидкие среды аминов (ТБА и ЭДА) также характеризуются весьма невысокими величинами  $\epsilon^*$  (табл. 1).

**Таблица 1.** Основные свойства рассматриваемых амфипротных растворителей при  $T = 298,15$  К,  $p = 101325$  Па

Характеристика	Вода	МС	ТБС	ТПС	ТБА	ЭДА
Молекулярная брутто-формула	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
Молярная масса $M^*$ , г·моль <sup>-1</sup>	18,015	32,042	74,123	88,150	73,138	60,099
Температура плавления $T_{m,p}^*$ , К	273,15	175,5	298,8	264,2	206,2	284,3
Температура кипения $T_{b,p}^*$ , К	373,15	337,8	355,5	375,2	317,6	391,2
Молярный объем $V_m^*$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	18,069	40,747	95,103	109,62	106,47	67,376
Ван-дер-ваальсовский объем $V_{vdw}$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	12,4	21,7	52,3	62,6	54,3	41,5
Относительная упакованность молекул, $V_{vdw}/V_m^*$	0,686	0,533	0,550	0,571	0,510	0,616
Коэффициент объемного расширения $10^3 \alpha_p^*$ , К <sup>-1</sup>	0,2571	1,132	1,299	1,059	1,556	1,054
Коэффиц. изотермич. сжимаемости $10^{10} \beta_T^*$ , Па <sup>-1</sup>	4,524	12,48	12,45	11,12	16,69	5,08
Энтальпия испарения $\Delta_{vap} H_m^{*o}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	43,99	37,43	46,94	50,30	29,71	46,00
Изобарная теплоемкость $C_{p,m}^*$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	75,299	80,35	221,88	248,86	191,71	172,59
Относительн. диэлектрическая проницаемость $\epsilon^*$	78,30	32,63	12,20	5,82	4,13	12,60
Дипольный момент молекулы $\mu^*$ , D	1,84	2,87	1,66	1,70	1,29	1,90
Электростатический фактор, $\epsilon^* \mu^*$ , D	144,1	93,65	20,25	9,89	5,33	23,94
Показатель преломления, $n_D^*$	1,3325	1,3266	1,3852	1,4049	1,3776	1,4540
Молекулярная поляризуемость $10^{24} \alpha_0^*$ , см <sup>3</sup>	1,465	3,26	8,82	10,64	9,69	7,21
Донорное число (по Гутману) $DN$ , ккал·моль <sup>-1</sup>	18,0	19,0	38,0	44,0	57,0	55,0
Акцепторное число (по Гутману) $AN$	54,8	41,3	27,1	22,2	(6,70)	20,9
Параметр «структурированности» (по Отаки) $S_p$	19,3	8,6	~ 0	1,7	(-3,5)	2,2
Энергия специфич. взаимодействия, кДж·моль <sup>-1</sup>	38,45	23,93	14,78	16,70	(-2,36)	1,84
Энергия неспециф. взаимодействия, кДж·моль <sup>-1</sup>	3,06	11,02	29,68	31,13	29,59	41,68

**Примечание.** Данные для ТБС приведены при  $T = 299,15$  К. 1 Дебай (D) =  $3,33564 \times 10^{-30}$  Кулон (C)·м

В табл. 1 представлены основные физико-химические и термодинамические свойства рассматриваемых органических растворителей, в том числе непосредственно связанные со способностью взаимодействовать с молекулами растворенной в них воды. Кроме того, рис. 1 иллюстрирует особенности строения молекул, составляющих структурную упаковку каждой из перечисленных в таблице жидких сред.



**Рис. 1.** 3D (*a*) и 2D (*б*) структурные отображения молекул рассматриваемых амфипротных растворителей, включая воду



Обращаясь (далее по тексту) к табл. 2 следует заметить, что представленные в ней численные значения являются, как правило, «средневзвешенными» на основе систематизации скомпилированных литературных данных по каждой из перечисленных характеристик растворителя [7, 16, 17, 19, 24, 31-33, 38-43, 45, 64-71]. При этом наряду с экспериментально установленными свойствами в таблицу включены также и полуэмпирические параметры, основанные на различного рода модельных подходах или формально оценивающих шкалах. К таковым относятся донорно-акцепторные числа растворителей ( $AN$  и  $DN_{(SbCl_5)}$ ), параметры *структурированности* ( $S_p$ ) и энергетические характеристики межмолекулярного взаимодействия различной природы. В качестве последних в табл. 1 представлены энергии специфического взаимодействия  $U_{sp}$  (через сильные диполь – дипольные контакты или водородные связи) и неспецифических контактов  $U_{nsp}$  (посредством *универсальных* или ван-дер-ваальсовых сил). Данный принцип разделения общей энергии межмолекулярного взаимодействия  $U_{tot} = U_{sp} + U_{nsp}$  в унарной жидкости базируется на концепции Дэка [70]. Согласно выводам [70],  $U_{tot} \equiv p_{coh}V_m^* = \Delta_{vap}H_m^{*,o} - RT$ , где  $p_{coh}$  – плотность энергии когезии. В свою очередь, для выражения неспецифической составляющей величины  $U_{tot}$  использовано одно из фундаментальных термодинамических соотношений Максвелла, связывающих внутреннее давление жидкости  $p_{int}$  с ее внутренней энергией  $U$ :  $p_{int} = (\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p \approx \alpha_p^* T / \beta_T^*$ , где  $p$  – внешнее давление при  $p_{int} \gg p$ . Отсюда,  $U_{sp} = \Delta_{vap}H_m^{*,o} - RT - (V_m^* \alpha_p^* T / \beta_T^*) [\equiv U_{nsp}]$  (см. табл. 1). Совершенно по-иному трактуется безразмерный параметр *структурированности*  $S_p$  в табл. 1, предложенный Отаки [71]. Концепция [71] заключается в допущении, что величина  $\Delta_{vap}H_m^{*,o}$  состоит из энергий донорно-акцепторного взаимодействия  $DA$ , которую можно оценить по числам Гутмана ( $AN$  и  $DN$  в табл. 1), и других взаимодействий, относящихся к ван-дер-ваальсовым –  $VDW$ . Кроме того, учитывается также вклад энергии взаимодействия  $STR$ , обусловленный пространственно-трехмерным упорядочиванием молекул в структурной упаковке жидкости. Значения  $DA / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$  постулируются как отвечающие выражению:  $4,18 \times 10^{-2} \cdot f_{DA} \cdot DN \cdot AN$ , где параметр  $f_{DA}$  принят равным 0,5 для воды и 0,6 – для остальных амфипротных растворителей. Значения  $VDW / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$  оцениваются, учитывая предположения о том, что данный вклад в  $S_p$  тождественен величине  $0,222V_m^* / (\text{см}^3)$ , которая пропорциональна энтальпии испарения (в  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) соответствующего (по молярному объему)  $n$ -алкана при  $T = 298,15$  К. С учетом этого  $S_p \equiv STR / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = \Delta_{vap}H_m^{*,o} - 0,0418 \cdot f_{DA} (AN \times DN) - 0,222V_m^*$  [71].

Исходя из сказанного, наиболее структурированными (в смысле пространственного распределения молекул и прочности образующихся водородных связей) представляются жидкофазные среды воды и МС. В этих растворителях наблюдается явное доминирование вклада  $U_{sp}$  с высокими значениями электростатического фактора  $\varepsilon^* \mu^*$  (см. табл. 1). С другой стороны, *трет*-алканола (ТБС и ТПС) сопоставимы по соотношению  $U_{sp} / U_{nsp}$  и величине  $S_p$  с аналогичными характеристиками для апротонных диполярных сред органической природы [1]. Соответствующие результаты для алкиламинов (ТБА и ЭДА) свидетельствуют, однако, о проблематичности использования указанных моделей в данном случае (см. табл. 1).



По всей видимости, это связано как со сложностями в определении акцепторных и донорных чисел [66, 67], так и с наличием заметного разброса в имеющихся литературных значениях «силовых» (энергетических) характеристик, особенно для жидкофазной среды ТБА [64-69].

В этом контексте более «аутентичным» выглядит сравнительный анализ как отдельных свойств (из представленных в табл. 1), так и их совокупности для обсуждаемых здесь амфипротных растворителей. Согласно [72, 73], если рассматривать «изотермический модуль объемного сжатия»  $K_T = 1/\beta_T^*$  в качестве меры упругости пространственной сетки Н-связей, то напрашивается вывод о некотором сходстве молекулярных упаковок, образующих жидкие среды воды и ЭДА (см. табл. 1). Формально необходимым условием для возникновения трехмерной (тетраэдрически-координированной) сетки водородных связей является наличие в молекуле растворителя двух электронодонорных и двух электроноакцепторных центров [72]. Молекулы  $H_2O$  и ЭДА, в отличие от молекул других растворителей в табл. 1, удовлетворяют данным требованиям. Это во многом предопределяет «водоподобность» поведения указанного диамина по целому ряду свойств, таких как  $\Delta_{vap}H_m^{*\circ}$ ,  $V_{vdw}/V_m^*$ ,  $\mu^*$  и удельная теплоемкость  $c_p = C_{p,m}^*/M^*$ , а также относительно низкое значение  $\alpha_p^*$  и довольно высокий электростатический фактор (см. табл. 1). Напротив, структура *трет*-бутилового моноамина представляется довольно рыхлой с низким электростатическим полем вокруг молекул, что указывает на преимущественно универсальный характер межмолекулярных взаимодействий в жидкой среде ТБА. Исходя из данных табл. 1, молекулы как метанола, так и обоих *третично*-изомерных спиртов (ТБС и ТБП) образуют прочные водородные связи с окружением. Однако, если в первом случае (МС) эта способность весьма выражена, то во втором – очевидны проявления т.н. *стерического фактора* (особенно, в случае ТБС), обусловленного структурно-упаковочными несоответствиями для реализации направленных (специфических) межмолекулярных контактов.

Сделанные умозаключения во многом подтверждаются результатами компьютерного моделирования и структурных (спектроскопических) исследований рассматриваемых нами растворителей. Так, согласно простой *решеточной модели* [74], локальное ориентационное упорядочение молекул в жидком метаноле соответствует объединению в зигзагообразные цепочечные кластеры. Форма кластеров в ТБС представляет собой большое разнообразие разветвленных структурных образований, в том числе циклического строения (вплоть до гексамеров) [75]. Учитывая это, изобарная теплоемкость ТБС демонстрирует заметно более выраженную изменчивость с температурой, чем это наблюдается для неразветвленного МС [75, 76]. Несмотря на незначительные различия в основных термодинамических свойствах (см. табл. 1), переход от ТБС к ТПС влечет за собой возрастание стерических эффектов из-за большего числа возможных структурных конформаций в жидкой среде последнего из этих алканолов (по результатам расчетов с привлечением *теории функционала плотности*) [77]. Между тем, ТПС остается в жидком состоянии до температур ниже  $T = 273,15$  К, что делает этот спирт полезной альтернативой *трет*-бутанолу в изучении эффектов сольватации воды. Как и в случае ТБС и ТПС, *гош*-конформационные взаимодействия играют важную роль в энергетической стабилизации структуры жидкого ЭДА [78-80].





При этом прогнозируемая в [78, 79] возможность образования двух сильных и двух слабых водородных связей через каждый атом азота подтверждает сделанное выше предположение о наличии в жидкой среде этого диамина трехмерной разветвленной сетки Н-связей. Впрочем, последняя является менее развитой, чем в воде [80]. В свою очередь, стерический фактор обуславливает заметное снижение основности (электронодонорной способности) ТБА, по сравнению с изомерными *n*- и *втор*-бутиламинами [81], и это, очевидно, одна из наиболее вероятных причин столь незначительной специфической составляющей в общей энергии взаимодействия между его молекулами в конденсированном состоянии (см. табл. 1).

### **Результаты денсиметрического исследования объемных свойств воды как растворенного вещества в амфипротных органических средах с экспериментально установленным эффектом ТИПУС**

Относящиеся к амфипротным органическим растворителям (см. табл. 1) структурные и термодинамические свойства непосредственно связаны с их характеристиками в предельно разбавленных (или стандартных) относительно воды растворах [7, 15, 17, 19-25, 31-43, 70, 82]. Как уже упоминалось выше, рассматриваемые сольватирующие среды используются в целом ряде технологических процессов и экспериментальных устройств, которые сопряжены с присутствием в них следов воды (часто в виде атмосферной влаги). В результате, получение достоверной информации о термодинамических и структурных свойствах таких (бинарных) жидких систем является необходимым условием для успешной реализации поставленных практических и теоретических задач. В соответствии с данными табл. 1 интенсивность и направленность структурных изменений и межмолекулярных взаимодействий в каждой амфипротной среде под влиянием молекул растворенной воды зависят не только от донорно-акцепторных и других электростатических свойств сольватного окружения, но во многом и от особенностей строения (упаковки) последнего. Скомпилированные в табл. 2 результаты денсиметрического исследования растворов воды в рассматриваемых нами сольватирующих средах органической природы наглядно демонстрируют это.

В большинстве из приведенных в табл. 2 литературных источников значения  $V_w^\circ$  были рассчитаны с использованием традиционной процедуры экстраполяции концентрационной зависимости кажущегося молярного объема  $V_{\phi,w}$  к состоянию бесконечного разведения водного компонента в растворе. С этой целью, как правило, применялась процедура либо линейного, либо полиномиального МНК-регрессионного анализа, позволяющая адекватно описывать (восстанавливать) экспериментально получаемые функции  $V_{\phi,w} - m$ , где  $m$  - моляльность раствора. Вместе с тем, существующие ограничения для точного определения  $V_{\phi,w}(m)$  денсиметрическим методом в области составов с предельно малым содержанием растворенного вещества приводят, как известно, к «катастрофическим» последствиям [83, 84]. А именно,  $V_{\phi,w} \rightarrow \pm\infty$  при  $m \rightarrow 0$ . Иначе говоря, возникает т.н. эффект «граммофонной трубы» погрешностей в оценке  $V_{\phi,w}(m)$  из-за резкого возрастания статистического веса этой величины в области высокого разбавления по отношению к растворенному компоненту [84].

**Таблица 2.** Имеющиеся в литературе сведения о стандартных (парциальных) молярных объемах воды ( $V_w^\circ$ , см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>) в исследуемых амфипротных растворителях при различных температурах ( $T$ ) и  $p = 0,1$  МПа

$T$ , К	МС	ТБС	ТПС	ТБА	ЭДА
278,15	14,72 ± 0,02 [15], 14,54 ± 0,02 [19, 20], 14,55 ± 0,03 [31], 14,73 ± 0,03 [32], 14,71 ± 0,04 [34]	-	15,24 ± 0,05 [41]	9,41 ± 0,02 [17]	13,14 ± 0,03 [43] (экстраполяция $\bar{V}_w$ из смесей к «чистому» ЭДА)
283,15	-	-	-	9,27 ± 0,02 [17]	-
288,15	14,59 ± 0,02 [15], 14,43 ± 0,03 [19, 20], 14,44 ± 0,06 [31], 14,67 ± 0,03 [32]	17,73 ± 0,05 [36] (экстраполяция $\bar{V}_w$ из смесей к «чистому» ТБС)	14,68 ± 0,05 [41]	9,08 ± 0,02 [17], 5,06 ± 0,05 [36]	12,43 ± 0,03 [43], 11,81 ± 0,10 [42]
293,15	-	-	-	8,96 ± 0,02 [17], 4,75 ± 0,05 [36]	11,16 ± 0,10 [42]
298,15	14,47 ± 0,02 [15], 14,35 ± 0,02 [19, 20], 14,41 ± 0,02 [31], 14,48 ± 0,03 [32], 14,49 ± 0,07 [34]	16,87 ± 0,05 [36] (экстраполяция $\bar{V}_w$ из смесей к «чистому» ТБС)	14,56 ± 0,05 [41]	8,82 ± 0,02 [17], 4,53 ± 0,05 [36]	12,30 ± 0,03 [43], 11,50 ± 0,10 [42]
299,15	-	17,06 ± 0,02 [15], 17,07 ± 0,03 [33], 16,61 ± 0,03 [39]	-	-	-
303,15	-	16,85 ± 0,02 [15], 16,80 ± 0,03 [33], 16,31 ± 0,03 [39]	-	8,68 ± 0,02 [17], 4,48 ± 0,05 [36]	11,75 ± 0,10 [42]
308,15	14,34 ± 0,02 [15], 14,24 ± 0,02 [19, 20], 14,34 ± 0,03 [31], 14,29 ± 0,03 [32]	16,58 ± 0,02 [15], 16,56 ± 0,03 [33], 16,60 ± 0,05 [36], 15,63 ± 0,03 [39]	14,61 ± 0,05 [41]	4,34 ± 0,05 [36]	12,24 ± 0,03 [43], 11,72 ± 0,10 [42]
313,15	-	16,32 ± 0,02 [15], 16,30 ± 0,03 [33], 15,44 ± 0,03 [39]	-	-	11,71 ± 0,10 [42]
318,15	14,21 ± 0,02 [15], 14,14 ± 0,03 [19, 20], 14,23 ± 0,02 [31], 14,19 ± 0,03 [32], 14,20 ± 0,04 [34]	16,05 ± 0,02 [15], 16,05 ± 0,03 [33], 16,17 ± 0,05 [36], 15,16 ± 0,03 [39]	14,70 ± 0,05 [41]	-	11,69 ± 0,10 [42]
323,15	-	14,58 ± 0,03 [39]	-	-	12,13 ± 0,03 [43], 11,73 ± 0,10 [42]
328,15	-	-	-	-	11,72 ± 0,10 [42]
333,15	-	13,95 ± 0,03 [39]	-	-	12,03 ± 0,03 [43], 11,73 ± 0,10 [42]

**Примечание.** Курсивом выделены значения, которые были использованы нами для дальнейшего анализа. Молярные объемы воды  $V_w^*$  (в см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>) [5, 7, 24]: 18,016 (278,15 К); 18,021 (283,15 К); 18,031 (288,15 К); 18,048 (293,15 К); 18,069 (298,15 К); 18,094 (303,15 К); 18,123 (308,15 К); 18,157 (313,15 К); 18,193 (318,15 К); 18,233 (323,15 К); 18,276 (328,15 К) и 18,323 (333,15 К).

Как видно из данных табл. 2, достаточно хорошо согласуются между собой только значения  $V_w^\circ$  в МС и ТБС, пожалуй, за исключением результатов, заимствованных из работ [19, 20, 39]. Соответствующие значения для системы (ТПС + H<sub>2</sub>O) известны на сегодняшний день лишь благодаря единственной публикации Сакураи [41]. То же самое относится и к результатам исследования авторами [43] объемных свойств растворов воды в ЭДА, если принять во внимание факт отсутствия какой-либо регулярности в зависящем от температуры изменении  $V_w^\circ$  в указанном диаметре по данным Вальца и др. [42].



Что касается имеющихся значений  $V_w^\circ(T)$  в *трет* бутиловом амине, то результаты авторов [36] выглядят абсурдными из-за нереально больших потерь в молярном объеме воды ( $V_w^*$ ) при ее растворении в ТБА (см. табл. 2). Так, согласно данным [36], эти потери, составляющие около  $13 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при  $T = 288 \text{ К}$ , возрастают до  $\sim 13,8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  при повышении температуры до  $308 \text{ К}$  (см. табл. 2). Причина «обнаружения» столь значительных объемных эффектов в [36], очевидно, кроется в недостаточном контроле авторами остаточной воды в среде ТБА. Это привело к заметному уменьшению вычисленных значений  $V_{\phi,w}(m)$  и, как следствие, к существенному занижению экстраполированной величины ( $V_w^\circ$ ). Кроме необходимой подготовки растворителя не менее важным фактором в работе с растворами воды являются особенности экспериментальной процедуры измерения плотности, связанные как с чувствительностью денсиметра, так и с воспроизводимостью получаемых данных [83,84].

По указанным причинам при проведении сравнительного анализа объемных эффектов растворения воды важно учитывать условия, обеспечивающие достоверность получения  $V_w^\circ$  при экспериментальном исследовании амфипротных органических сред различной природы. Принимая это во внимание, далее мы будем рассматривать только (выделенные в табл. 2 курсивом) результаты работ [41, 43] для систем (ТПС +  $\text{H}_2\text{O}$ ) и (ЭДА +  $\text{H}_2\text{O}$ ), а также данные некоторых авторов настоящего обзора [15, 17], которые были получены для растворов воды в высокоочищенных МС, ТБС и ТБА с применением рациональной процедуры вычисления  $V_w^\circ$ . Последняя основана на использовании в качестве базовой величины при расчете  $V_{\phi,w}$  *общего* объема раствора  $V_s$  в сольвомолярной шкале концентраций  $sm$  [15-17, 45, 83-86]:

$$V_s(sm) = (55,50843M_a^* + smM_w^*)\rho_s^{-1} = V_s^\circ + V_{\phi,w}sm, \quad (1)$$

где  $M_w^*$  и  $M_a^*$  - молярные массы воды (w) и амфипротного органического растворителя (a), соответственно,  $\rho_s$  - плотность раствора, а  $V_s^\circ = 55,50843V_a^*$  - общий объем раствора при  $sm \rightarrow 0$  (здесь  $V_a^* = M_a^*/\rho_a^*$  - общий объем растворителя). Важно отметить, что в отличие от «традиционного» способа расчета величины  $V_{\phi,w} = \{M_w^*/\rho_s - 10^3(\rho_s - \rho_a^*)/(m\rho_s\rho_a^*)\}$  [84], экспериментальное значение  $\rho_s$  в уравнении (1) используется единожды. Нормализующий множитель 55,50843, равный числу молей  $\text{H}_2\text{O}$  в 1 кг воды, водится для того чтобы в *безразмерной* (по определению) шкале  $sm$  отношение количества растворенного вещества ( $n_w$  моль) к количеству растворителя ( $n_a$  моль) оставалось таким же, как в водном растворе, где концентрации  $m$  и  $sm$  численно совпадают [83, 84, 86].

Для расчета  $V_w^\circ$  в рамках рассматриваемой процедуры применялось соотношение [16, 17, 85], выражающее избыточный молярный объем раствора воды в выбранном амфипротном растворителе  $V_s^E$  относительно 55,50843 молей последнего:

$$V_s^E(sm) = V_s(sm) - V_s^\circ - V_w^\circ sm = (V_{\phi,w} - V_w^\circ)sm. \quad (2)$$

В случае разбавленных растворов значение  $V_s^E$  может быть заменено разложением в вириальный ряд по степеням  $sm$  [85, 87]:

$$V_s^E(sm) = v_{ww}sm + v_{www}sm^2 + \dots \quad (3)$$



Преобразование уравнений (2) и (3) относительно  $V_{\phi,w}(sm)$  в уравнении (1) позволяет получить относительно простое соотношение для определения  $V_w^\circ$ :

$$V_s(sm) - V_s^\circ = V_{\phi,w}sm = V_w^\circ sm + v_{ww}sm^2 + v_{www}sm^3 + \dots \quad (4)$$

Коэффициенты  $v_{ww}$  и  $v_{www}$  в рамках «формализма» теории растворов Макмиллана-Майера [85,87] представляют собой объемные вклады в величину  $V_{\phi,w}$  {уравнение (4)} от индуцированных растворителем парных и тройных (перекрестных) w-w-взаимодействий. Учитывая тот факт, что в денсиметрических исследованиях нами использовались достаточно разбавленные растворы воды, скомпилированные в табл. 2 значения  $V_w^\circ$  были рассчитаны в основном (за исключением метанольного раствора воды) по уравнению (4) без учета пренебрежительно малого (по результатам критериальной оценки) параметра  $v_{www}$ .

Исходя из вышеизложенного, основным достоинством *рационального* подхода к оценке  $V_w^\circ$ , основанного на уравнении (4) и сольвомолярной шкале концентраций, является замена экстраполяционной процедуры на интерполяционную. Это выражается в том, что значения  $V_{\phi,w}(sm)$  в области достаточно высоких разведений лежат в узком доверительном интервале относительно линии, пересекающей ось ординат в известной точке:  $V_s^\circ = 55,50843V_a^*$ , которая задается заранее. Данный факт практически элиминирует влияние упоминавшегося выше эффекта «граммофонной трубы», вызванного катастрофическим возрастанием ошибок в определении  $V_{\phi,w}$  при  $sm \rightarrow 0$ .

### **Влияние природы амфипротонного или протофильного растворителя и температуры на объемные эффекты растворения воды, сопряженные с явлением ТИПУС**

Для того чтобы сделать шаг к пониманию причины появления отрицательного знака у  $E_{p,w}^\circ = (\partial V_w^\circ / \partial T)_p$  или явления ТИПУС, проанализируем приведенное выше уравнение (4). Продифференцировав по температуре все его части, для предельного случая ( $sm \rightarrow 0$ ) можно составить следующие неравенства:

$$(\partial V_w^\circ / \partial T)_p > 0 \text{ при } (\partial V_s / \partial T)_p - (\partial V_s^\circ / \partial T)_p > 0, \quad (5)$$

с другой стороны,

$$(\partial V_w^\circ / \partial T)_p < 0 \text{ при } (\partial V_s / \partial T)_p - (\partial V_s^\circ / \partial T)_p < 0. \quad (6)$$

На основании термодинамического неравенства (6) можно подтвердить сделанное нами выше заключение о том, что структурные упаковки приведенных в табл. 1 и 2 амфипротных органических растворителей в присутствии молекул растворенной в них воды становятся в целом менее расширяемыми под воздействием растущей температуры. Следует, однако, иметь в виду, что в рассматриваемом случае речь идет о локальных структурных агрегатах или сольватоконплексах, образованных молекулами воды в среде конкретного растворителя при условии бесконечного разбавления.

Аналогичный вывод напрашивается в случае детализации одного из самых известных термодинамических перекрестных соотношений Максвелла [17, 35]:

$$-(\partial V_w^\circ / \partial T)_p = -E_{p,w}^\circ = (\partial S_w^\circ / \partial p)_T, \quad (7)$$



где  $S_w^\circ$  – стандартная (парциальная) молярная энтропия сольватированного вещества. Как следует из уравнения (7), отрицательный знак при  $E_{p,w}^\circ$  должен отвечать возрастанию  $S_w^\circ$ , обусловленному структурированием амфипротного растворителя, окружающего молекулу воды, под влиянием повышающегося давления. Иначе говоря, образующиеся в стандартном растворе связи вода – растворитель должны быть прочнее таковых в растворителе *inbulk*.

В табл. 3 содержатся данные о значениях  $E_{p,w}^\circ$  в сравниваемых органических средах.

**Таблица 3.** Стандартные (парциальные) молярные расширяемости воды ( $E_{p,w}^\circ$ , см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) в амфипротных растворителях, оцененные для соответствующих интервалов температур (см. табл. 2), при  $p = 0,1$  МПа

$T$ , К	МС	ТБС	ТПС	ТБА	ЭДА
278,15	-0,0127 ± 0,0003	-	-0,1120 ± 0,0030	-0,0241 ± 0,0023	-
288,15		-	-0,0241 ± 0,0030		-0,0084 ± 0,0018
298,15		-0,0531 ± 0,0006	-0,0017 ± 0,0030		
308,15			0,0075 ± 0,0030		
318,15			0,0123 ± 0,0030	-	

**Примечание.** Значения расширяемостей воды в ТБС даны при температурах от 299,15 К. Для системы (ТБА + Н<sub>2</sub>О) температурный интервал ограничивается 303,15 К, а для системы (ЭДА + Н<sub>2</sub>О) – 333,15 К.

Для того чтобы найти  $E_{p,w}^\circ$ , преимущественно линейные функции  $V_w^\circ - T$  (выделены курсивом в табл. 2) были аппроксимированы регрессионным уравнением первого порядка:

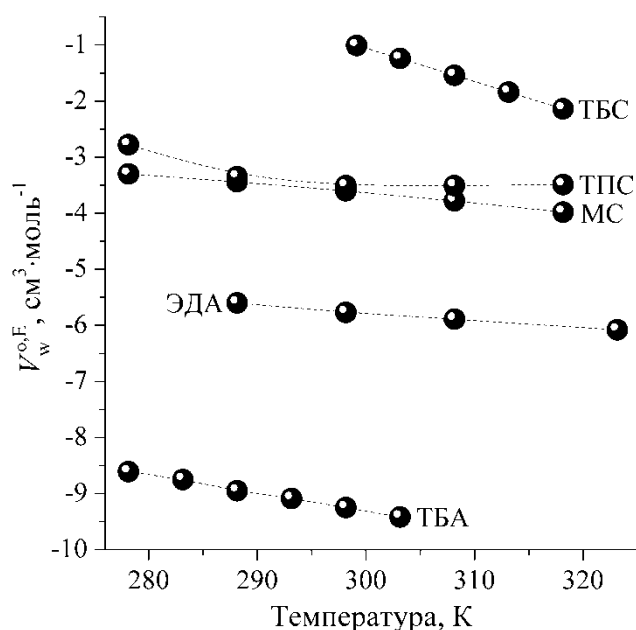
$$V_w^\circ(T) = V_w^\circ(\theta) + [\partial V_w^\circ(T)/\partial (T - \theta)]_p (T - \theta), \quad (8)$$

где  $\theta$  – «средневзвешенная» температура (сравнения). Значения  $E_{p,w}^\circ$  для системы (ТПС + Н<sub>2</sub>О) были получены путем подбора математической модели, адекватно восстанавливающей температурную зависимость  $V_w^\circ$  в соответствующем температурном интервале (см. табл. 2) с последующей процедурой дифференцирования по  $(T - \theta)$ .

Если, абстрагируясь от выбранной модели для оценки значений  $E_{p,w}^\circ(T)$  в табл. 3, аппроксимировать зависимость  $V_w^\circ$  от температуры для стандартного раствора воды в ТПС (см. табл. 2) линейным уравнением (8), то получим производную  $[\partial V_w^\circ(T)/\partial (T - \theta)]_p = -(0,0115 \pm 0,0075)$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Учитывая это и принимая во внимание абсолютные значения  $E_{p,w}^\circ$ , представленные в табл. 3, растворители можно расположить по выраженности в них явления ТИПУС относительно растворенной воды в ряд: ЭДА < (ТПС) < МС << ТБА << ТБС. Естественно, указанная последовательность должна претерпевать изменения по отношению к *трет*-пентанольному раствору воды в области низких температур (см. табл. 3). Причина столь резкого проявления эффекта ТИПУС в системе (ТПС + Н<sub>2</sub>О) при  $T = (278,15 - 288,15)$  К пока еще не нашла достаточно разумного объяснения. Возможно, это связано как с трудностями в подготовке данного алканола для опытов, так и с неточностями в процедуре определения  $V_w^\circ(T)$ , что обосновывает необходимость тщательной проверки данных [41] по плотности растворов воды в ТПС. В соответствии с этим далее будем придерживаться интерпретации, базирующейся на предложенной выше последовательности в изменении  $E_{p,w}^\circ$  (298,15 К) при переходе от одной водосодержащей амфипротной системы к другой.



Рис. 2 иллюстрирует тенденции изменения с ростом температуры *стандартных избыточных* (парциальных) молярных объемов воды  $V_w^{\circ,E} = V_w^{\circ} - V_w^*$  в рассматриваемых здесь растворителях (см. табл. 1, 2). Согласно определению [7, 63, 88], по своему физическому смыслу величина  $V_w^{\circ,E}$  тождественна изменению объема одного моля растворенной воды в изобарно-изотермическом процессе замены структурной упаковки, свойственной водной среде, вокруг молекулы  $H_2O$ , на окружение из молекул сольватирующей среды. В данном контексте  $V_w^{\circ,E}$  может рассматриваться как *объемный эффект растворения* воды [63]. Для расчета  $V_w^{\circ,E}(T)$  были использованы литературные данные по  $V_w^*(T)$  из табл. 2.



**Рис. 2.** Температурные зависимости объемных эффектов растворения воды в амфипротных органических растворителях с экспериментально выявленным явлением ТИПУС

Из приведенных на рис. 2 эволюций объемных эффектов  $V_w^{\circ,E}$  с ростом температуры можно сделать, по крайней мере, два общих вывода.

Во-первых, наиболее существенные «потери» объема воды (на моль  $H_2O$ ) наблюдаются при ее растворении в алкиламинах. Причем, объем сольватного комплекса, образующегося при встраивании молекул водного компонента в структурную матрицу ТБА, составляет при  $T < 293$  К менее половины от молярного объема воды ( $V_w^*$ ). Столь значительное уплотнение структуры в окружении молекулы воды, очевидно, обусловлено как наиболее выраженной способностью ТБА к протонированию, так и наименьшей компактностью структурной упаковки этого амина по сравнению с другими растворителями, содержащимися в табл. 1. Последнее обстоятельство предполагает наличие пустот в структурной упаковке ТБА, пригодных для размещения в них мономерных молекул  $H_2O$ . Исходя из выводов [89], это должно приводить к сжатию структуры сольватоконплекса воды, усиливающемуся в случае образования прочных водородных связей вода – амид. Встраивание молекулы воды в более плотноупакованную, чем в ТБА, МС или *трет*-алканолах, структурную матрицу ЭДА (см. табл. 1) сопровождается образованием сольватной полости соответствующего



размера [42, 73, 80, 89]. Однако ввиду наличия у молекулы этого растворителя двух незамещенных аминогрупп, способных к образованию с водой более прочных, чем в унарной водной или спиртовой среде, водородных связей, структура образовавшегося сольватоконплекса  $\text{H}_2\text{O}$ -ЭДА также претерпевает заметное уплотнение.

Во-вторых, представленные на рис. 2 и в табл. 3 данные показывают, что, несмотря на существенные различия в структурной организации бесконечно разбавленных (стандартных) растворов воды, самыми «подходящими» для обсуждаемого здесь необычного объемного эффекта (ТИПУС) являются «родственные» (по строению) амфипротные среды *третичных* бутанола и бутиламина. Отчасти это относится и к среде *трет*-пентанола в области низких температур (см. рис. 2), если принять за факт высокий уровень достоверности данных [41]. Указанные растворители имеют сопоставимые значения молярного объема ( $V_a^*$ ) и плотности пространственного распределения молекул в структурной упаковке ( $V_{w,a}/V_a^*$ ). Небольшое различие в молекулярных поляризуемостях ( $\alpha_{0,a}^*$ ) обуславливает сходство значений энергии неспецифического взаимодействия в жидких средах ТБС, ТБА и ТПС (см. табл. 1). Вместе с тем упомянутый выше стерический фактор препятствует образованию в *трет*-бутиловом амине прочной структуры, что делает ее заметно более сжимаемой и расширяемой по сравнению с таковой в ТБС или ТПС. В пользу данного заключения говорит и весьма низкое значение энтальпии испарения ТБА (см. табл. 1). Отсюда можно предположить, что включение молекул воды в наиболее приспособленную для этого исходную матрицу ТБА оказывает выраженный структурирующий эффект за счет образования сильных гетерокомпонентных Н-связей. Не исключено, что растворенная вода (в мономерном состоянии) создает вокруг себя структуру наподобие тетраэдрически-координированной упаковки из молекул сольватирующей среды. Согласно данным табл. 3 и рис. 2 эта тенденция, по-видимому, должна усиливаться с ростом температуры и ослабевать при переходе от ТБА к ТБС и далее к МС (ТПС) и ЭДА.

Таким образом, приведенные выше рассуждения подтверждают тезис о том, что в основе явления ТИПУС лежат как баланс энергетических характеристик взаимодействия между компонентами раствора, так и структурно-упаковочные особенности сольватирующей среды. Поскольку рассматриваемое состояние бесконечного разбавления исключает факт взаимодействия между молекулами растворенной воды, пожалуй, важнейшей задачей при термодинамическом анализе феномена ТИПУС является установление взаимосвязи между *параметрами молекулярного сродства* вода-растворитель и растворитель-растворитель.

**Параметры «относительного сродства» между молекулами взаимодействующих компонентов в стандартных растворах воды, характеризующихся наличием явления ТИПУС**

Отчасти решение сформулированной выше проблемы может быть достигнуто при использовании полуэмпирического подхода, предложенного Бен-Наимом и Маркусом [57-59], согласно которому, связанный с объемными эффектами в растворе



энергетический параметр относительного сродства  $\Delta G^{*,\circ}$  может быть представлен в виде соотношения:

$$\Delta G^{(*),\circ} = kT\rho_a^{(*)}(V_w^\circ - V_a^*) = RT(V_w^\circ - V_a^*)(V_a^*)^{-1}, \quad (9)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $\rho_a^{(*)} = N_A/V_a^*$  - параметр численной плотности (*number density parameter*). Необходимые для расчетов  $\Delta G^{(*),\circ}$  значения молярных объемов  $V_a^* = M_a^*/\rho_a^*$  обсуждаемых нами сольватирующих сред органической природы даны в табл. 4.

**Таблица 4.** Численные значения молярных объемов ( $V_a^*$ , см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>) и расширяемостей ( $E_{p,a}^*$ , см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, даны в скобках) амфипротных органических растворителей при различных температурах ( $T$ ) и  $p = 0,1$  МПа

$T$ , К	МС [19, 20]	ТБС [33]	ТПС [41]	ТБА [17]	ЭДА [43]
278,15	39,796 (0,04611)	-	107,19 (0,1161)	103,27 (0,1557)	-
283,15	-	-	-	104,04 (0,1582)	-
288,15	40,265 (0,04756)	-	108,39 (0,1215)	104,88 (0,1608)	66,683 (0,06871)
293,15	-	-	-	105,64 (0,1633)	-
298,15	40,747 (0,04902)	94,980* (0,1229)*	109,62 (0,1269)	106,47 (0,1658)	67,383 (0,07089)
299,15	-	95,103 (0,1237)	-	-	-
303,15	-	95,604 (0,1267)	-	107,33 (0,1684)	-
308,15	41,245 (0,05048)	96,247 (0,1305)	110,91 (0,1323)	-	68,102 (0,07306)
313,15	-	96,909 (0,1343)	-	-	-
318,15	41,747 (0,05193)	97,590 (0,1381)	112,27 (0,1377)	-	-
323,15	-	-	-	-	69,220 (0,07632)
333,15	-	-	-	-	69,997 (0,07850)

**Примечание.** Выбранные температуры для каждого растворителя соответствуют таковым для стандартных растворов воды в табл. 2 (значения, выделенные курсивом). (\*) - Аппроксимированное значение

Принимая во внимание предельные выражения теории Кирквуда-Баффа (КБ) для молярных объемов, величину  $V_w^\circ$  можно интерпретировать как [57, 58]:

$$V_w^\circ = \left[ 1 - \rho_a^{(*)}(G_{aa}^\circ - G_{aw}^\circ) \right] (\rho_a^{(*)})^{-1}, \quad (10)$$

где  $G_{aa}^\circ$  и  $G_{aw}^\circ$  - связанные с объемными эффектами интегралы КБ, которые относятся к взаимодействиям растворитель-растворитель и растворитель-вода соответственно.

Учитывая это, уравнение (9) может быть трансформировано в форму:

$$\Delta G^{(*),\circ} = RT(G_{aa}^\circ - G_{aw}^\circ)(V_a^*)^{-1}. \quad (11)$$





Из уравнений (9) и (11) следует, что значение  $V_a^* \Delta G^{(*)\circ} / RT$  может рассматриваться как мера относительного сродства молекул в растворителе и образующейся бинарной системе:

$$G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ} = V_w^{\circ} - V_a^*, \quad (12)$$

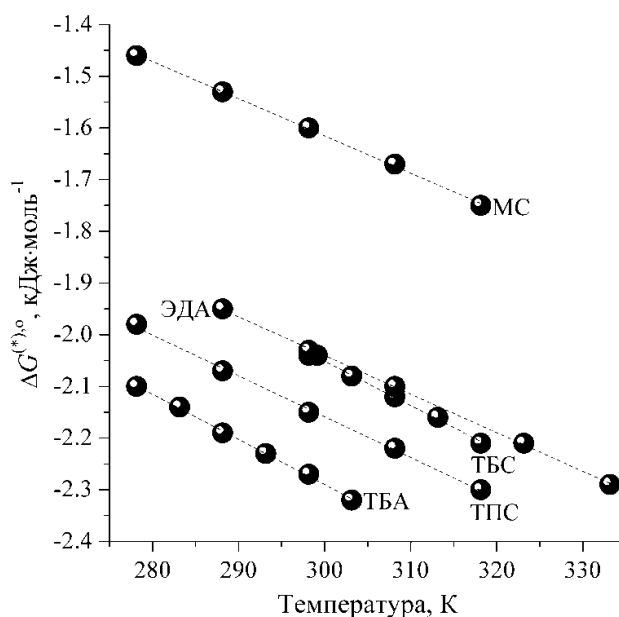
Зависящие от температуры данные по  $G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ}$  или  $V_w^{\circ} - V_a^*$  для растворов воды в сравниваемых сольватирующих средах приведены в табл. 5, а значения  $\Delta G^{(*)\circ}$  в зависимости от температуры – на рис. 3. Согласно представленным в них результатам,  $\Delta G^{(*)\circ} < 0$ , так как  $G_{aa}^{\circ} < G_{aw}^{\circ}$ . Этот факт позволяет заключить, что сродство молекул растворенной воды к молекулам амфипротного органического растворителя рассматриваемого здесь ряда (табл. 1–5) в целом преобладает над сродством молекул последнего друг к другу.

**Таблица 5.** Численные значения параметров  $\{(G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ}) = (V_w^{\circ} - V_a^*), \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\}$  для исследуемых жидкофазных систем (амфипротный растворитель + вода) при различных температурах ( $T$ ) и  $p = 0,1$  МПа

$T$ , К	МС [15,19,20]	ТБС [15,33]	ТПС [41]	ТБА [17]	ЭДА [43]
278,15	-25,08	-	-91,95	-93,86	-
283,15	-	-	-	-94,77	-
288,15	-25,68	-	-93,71	-95,80	-54,25
293,15	-	-	-	-96,68	-
298,15	-26,28	-77,98*	-95,06	-97,65	-55,08
299,15	-	-78,04	-	-	-
303,15	-	-78,75	-	-98,65	-
308,15	-26,91	-79,66	-96,30	-	-55,86
313,15	-	-80,59	-	-	-
318,15	-27,54	-81,54	-97,57	-	-
323,15	-	-	-	-	-57,09
333,15	-	-	-	-	-57,97

**Примечание.** Выбранные температуры для каждого растворителя соответствуют таковым в табл. 2–4.

(\*) - Аппроксимированное значение



**Рис. 3.** Температурные зависимости параметров «относительного сродства» в стандартных растворах воды в амфипротных органических растворителях с экспериментально установленным явлением ТИПУС



Представленные на рис. 3 зависимости показывают, что, за исключением раствора воды в МС, различие в параметрах  $\Delta G^{(*)\circ}$  составляет в целом небольшую величину. Следует, однако, учитывать, что результаты исследований явления ТИПУС для сравниваемых жидких систем относятся (по указанным выше причинам) к различным температурным интервалам. Единственная температура, при которой можно проводить сопоставление полученных нами данных по  $\Delta G^{(*)\circ}$ , это  $T = 298,15$  К {в случае системы (ТБА + Н<sub>2</sub>О) искомое значение оценено посредством интерполяции}. При указанной температуре значения  $\Delta G^{(*)\circ}$  (в кДж× моль<sup>-1</sup>) образуют ряд: МС (1,60) << ЭДА (2,03) ≈ ТБС (2,04) < ТПС (2,15) < ТБА (2,19). По нашему мнению, составленная последовательность отражает факт относительного усиления специфического взаимодействия (главным образом, через образование водородных связей) между молекулами воды и амфипротонного или протофильного растворителя. Иначе говоря, в жидких средах с наиболее выраженной основностью (см. табл. 1) – алкиламинах (ТБА и ЭДА) и *третично*-изомерных алканолах (ТБС и ТПС) – найденная разница в энергиях водородной связи растворитель – растворитель и вода – растворитель оказалась заметно большей, чем в структурной упаковке предельно разбавленного раствора воды в метаноле, где способность компонентов к специфическим взаимодействиям вполне сопоставима.

Очевидно, что молекулы воды, внедряясь в структурную упаковку амфипротного органического растворителя, образуют Н-связанные сольватные комплексы, энергетически гораздо более устойчивые по сравнению с молекулярными агрегатами в сольватирующей среде *inbulk*. В метанольном растворе это различие минимально, а в среде *трет*-бутиламина – наиболее выражено. Вместе с тем относительное упрочнение гетерокомпонентной Н-связи не всегда связано с термоактивируемым возрастанием компактности молекулярной упаковки образующегося сольватоконплеса (см. табл. 2). Обращает на себя внимание и тот факт, что тенденции изменения с ростом температуры значений  $\Delta G^{(*)\circ}$  несколько отличаются от характера их распределения при  $T = 298,15$  К. Из рис. 3 видно, что наиболее заметную эволюцию претерпевают величины относительного сродства для системы (ТБА + Н<sub>2</sub>О), а менее всего они изменяются в случае стандартного раствора воды в МС. Эти обстоятельства подтверждают наши предположения о зависимости величины  $\Delta G^{(*)\circ}$  не только от донорно-акцепторных свойств контактирующих в растворе молекул, но и от конфигурации структурной упаковки сольватирующей среды, обуславливающей характер стерических препятствий для образования водородных связей. По указанным причинам характер изменения величин  $|\Delta G^{(*)\circ}|$  и  $|V_w^{\circ,E}|$  с ростом температуры (см. рис. 2, 3) согласуется с выводами [2, 15-17] о влиянии природы амфипротной среды на различие темпов объемного расширения структурной упаковки растворителя в сольватном окружении растворенного вещества и в объеме образовавшегося стандартного раствора.

Таким образом, можно констатировать, что частичная замена связей растворитель – растворитель на связи вода – растворитель приводит к возрастанию вклада специфических взаимодействий через группы –ОН или –NH<sub>2</sub> в молекулах последнего. Это подтверждается образованием более компактной упаковки молекул в сольватной оболочке по сравнению с таковой в исходном (*балковском*) амфипротном растворителе



при повышении температуры (см. рис. 2). Принимая во внимание уравнения (11) и (12), наблюдаемое увеличение  $|\Delta G^{(*),\circ}|$  с ростом температуры (см. рис. 3) связано с более заметным уменьшением составляющей  $|G_{aa}^{\circ}|$  по сравнению с  $|G_{aw}^{\circ}|$  из-за меньшей стабильности связей растворитель - растворитель.

### Краткое заключение

Проведенный нами анализ результатов исследования необычного явления ТИПУС, связанного с уменьшением стандартного (парциального при бесконечном разведении) молярного объема воды в некоторых амфипротных органических растворителях позволил сформулировать ряд основных выводов.

Во-первых, непосредственно связанные с объемными эффектами энергетические параметры межмолекулярного взаимодействия (относительного сродства) растворитель-вода заметно доминируют над таковыми при взаимодействии растворитель-растворитель и эти различия становятся все более выраженными с ростом температуры.

Во-вторых, вследствие указанных различий обнаруживается более высокий темп термического расширения структуры органического растворителя в объеме (*inbulk*), чем это имеет место в случае влияния повышающейся температуры на структурную упаковку образующегося смешанного молекулярного агрегата или сольватоконплекса воды.

В-третьих, различие в параметрах взаимодействия вода-растворитель и растворитель-растворитель находится в зависимости не только от протонодонорных/акцепторных свойств контактирующих в растворе молекул, но и от конфигурации структурной упаковки сольватирующей среды, обуславливающей как топологию сетки Н-связей, так и характер стерических препятствий для их образования.

С учетом этих обстоятельств установлено, что абсолютные величины упомянутых параметров относительного сродства при 298,15 К возрастают в ряду: МС  $\ll$  ЭДА  $\approx$  ТБС  $<$  ТПС  $<$  ТБА, что, вероятнее всего, свидетельствует об относительном усилении в указанной последовательности специфического взаимодействия (главным образом, через образование водородных связей) между молекулами воды и амфипротного или протофильного растворителя. Иначе говоря, в обсуждаемых жидких средах алкиламинов (ТБА и ЭДА) и *третично*-изомерных алканолов (ТБС и ТПС) - с наиболее выраженной основностью - указанная выше разница в энергиях водородной связи растворитель-растворитель и вода-растворитель оказалась существенно большей, чем в структурной упаковке метанольного раствора воды, где способность компонентов к специфическим взаимодействиям вполне сопоставима.

### Список источников

1. Ivanov E.V. Ivanova N.G. State and solvation of water H/D-isotopologues in aprotic dipolar organic media based on results thermochemical investigations // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 1. P. 126-143. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_01\_40. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2021-2-1>



2. **Ivanov E.V.** Reply to comments by G.I. Egorov concerning the terminology to the phenomenon of “partial isobaric compression” being occurred in a number of binary liquid system // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 393. 123499. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123499
3. **Goldblatt M.** The density of liquid T<sub>2</sub>O // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, no. 1. P. 147-151. DOI: 10.1021/j100783a024.
4. **Рабинович И.Б.** Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука. 1968. 308 с.
5. **Kell G.S.** Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1977. Vol. 6, no. 4. P. 1109-1131. DOI: 10.1063/1.555561.
6. **Vedamuthu M., Singh S., Robinson G.W.** Simple relationship between the properties of isotopic water // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, no. 9. P. 3825-3827. DOI: 10.1021/jp953268z.
7. **Абросимов В.К., Иванов Е.В.** Вода в неводных растворителях: состояние и сольватация. В кн: Вода: Структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет (серия «Проблемы химии растворов») / под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. С. 277-346.
8. **Vedamuthu M., Singh S., Robinson G.W.** Properties of liquid water: Origin of the density anomalies // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, no. 9. P. 2222-2230. DOI: 10.1021/j100060a002.
9. **Cho C.H., Singh S., Robinson G.W.** An explanation of the density maximum in water // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76, no. 10. P. 1651-1654. DOI: 10.1103/physrevlett.76.1651.
10. **Holten V., Bertrand C.E., Anisimov M.A., Sengers J.V.** Thermodynamics of supercooled water // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136, no. 9. 094507. DOI: 10.1063/1.3690497.
11. **Yasutomi M.** Thermodynamic mechanism of the density anomaly of liquid water // *Front. Phys.* 2015. Vol. 3, no. 8. DOI: 10.3389/fphy.2015.00008.
12. **Okajima H., Ando M., Hamaguchi H.-o.** Formation of “nano-ice” and density maximum anomaly of water // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2018. Vol. 91, no. 6. P. 991-997. DOI: 10.1246/bcsj.20180052.
13. **Simões M., Yamaguti K.E., Cobo R.F., Steudel A., Amaral R., Santos A.P.R.** An analytical approach to the anomalous density of water // *Phys. Fluids.* 2022. Vol. 34, no. 7. 074111. DOI: 10.1063/5.0098604.
14. **Roy R., Agrawal D.K., McKinstry H.A.** Very low thermal expansion coefficient materials // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1989. Vol. 19, no. 1. P. 59-81. DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.000423.
15. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Феномен отрицательной парциальной молярной расширяемости воды в H/D-изотопомерах метанола и трет-бутанола // *Докл. Акад. наук.* 2003. Т. 391, № 1. С. 58-61.
16. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu.** The phenomenon of “partial isobaric compression” of urea as a solute in tertiary butanol: Comparison with a similar effect in the (methanol + urea) system // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 370. 121039. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.121039.
17. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu.** Temperature-dependent volume properties of water as a solute in tertiary butylamine at ambient pressure // *J. Mol. Liq.* 2024. Vol. 394. 123638. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123638.
18. **Daunt J.G., Smith R.S.** The problem of liquid helium – Some recent aspects // *Rev. Mod. Phys.* 1954. Vol. 26, no. 2. P. 172-236. DOI: 10.1103/RevModPhys.26.172.
19. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** Объемные свойства растворов H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O в H/D-изотопомерах метилового спирта при различных температурах // *Журн. неорг. химии.* 1995. Т. 40, № 6. С.1047-1051.
20. **Ivanov E.V., Abrossimov V.X.** Volumetric properties of mixtures of water and methanol H/D-isotopomers between 5 and 45°C // *J. Solution Chem.* 1996. Vol. 25, no. 2. P. 191-201. DOI: 10.1007/BF00972689.
21. **Карякин А.В., Кривенцова Г.А.** Состояние воды в органических и неорганических соединениях. Москва: Наука, 1973. 176 с.
22. **Luck W.A.P.** Water in nonaqueous solvents // *Pure Appl. Chem.* 1987. Vol. 59, no. 9. P. 1215-1228. DOI: 10.1351/pac198759091215.
23. **Абросимов В.К.** Сольватация и состояние воды в неводных растворителях // *Сб. науч. тр. Термодинамика растворов неэлектролитов.* Иваново: ИХНР АН СССР, 1989. С. 66-69.
24. **Белоусов В.П., Панов М.Ю.** Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
25. **Dei L., Grassi S.** Peculiar properties of water as solute // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, no. 24. P. 12191-12197. DOI: 10.1021/jp060633l.



26. **Bonner O.D., Choi Y.S.** Hydrogen-bonding of water in organic solvents // *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78, no. 17. P. 1723-1727. DOI: 10.1021/j100610a009.
27. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Изотопный эффект в парциальной расширяемости растворенной воды как индикатор способности апротонного диполярного растворителя к образованию Н-связей // *Журн. структ. химии.* 2004. Т. 45, № 6. С. 1020-1026.
28. **Hamilton D., Stokes R.H.** Apparent molar volumes of urea in several solvents as functions of temperature and concentration // *J. Solution Chem.* 1972. Vol. 1, no. 3. P. 213-221. DOI: 10.1007/BF00645102.
29. **de Visser C., Perron G., Desnoyers J.E.** The heat capacities, volumes, and expansibilities of *tert*-butyl alcohol - water mixtures from 6 to 65 °C // *Can. J. Chem.* 1977. Vol. 55, no. 5. P. 856-862. DOI: 10.1139/v77-11.
30. **Benson G.C., Kiyohara O.** Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volumes of water-*n*-alcohol mixtures at several temperatures // *J. Solution Chem.* 1980. Vol. 9, no. 10. P. 791-804. DOI: 10.1007/BF00646798.
31. **Sakurai M., Nakagawa T.** Densities of dilute solutions of water in benzene and in methanol at 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15 K. Partial molar volumes  $\bar{V}_w$  and values of  $\partial\bar{V}_w/\partial T$  for water in benzene and in methanol // *J. Chem. Thermodyn.* 1982. Vol. 14, no. 3. P. 269-274. DOI: 10.1016/0021-9614(82)90017-9.
32. **Sakurai M., Nakagawa T.** Densities of dilute solutions of water in *n*-alkanols at 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15 K. Partial molar volumes of water in *n*-alkanols // *J. Chem. Thermodyn.* 1984. Vol. 16, no. 2. P. 171-174. DOI: 10.1016/0021-9614(84)90151-4.
33. **Sakurai M.** Partial molar volumes in aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. *t*-Butyl alcohol // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987. Vol. 60, no. 1. P. 1-7. DOI: 10.1246/bcsj.60.1.
34. **Грасин В.И., Абросимов В.К.** Термодинамические свойства водно-органических систем с малым содержанием воды. Сообщение 1. Предельные парциальные молярные объемы D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O в метаноле и 2-пропаноле при 288.15-318.15 K // *Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим.* 1991. № 3. С. 317-320.
35. **Грасин В.И., Абросимов В.К.** Термодинамические свойства водно-органических систем с малым содержанием воды. Сообщение 2. Предельные парциальные молярные объемы D<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O в третичном бутиловом спирте and 1,4-диоксане at 288.15 – 318.15 K // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 1992. № 3. С. 568-571.
36. **Kirkemboi P.K., Easteal A.J.** Densities and viscosities of binary aqueous mixtures of nonelectrolytes: *tert*-Butyl alcohol and *tert*-butylamine // *Can. J. Chem.* 1994. Vol. 72, no. 9. P. 1937-1945. DOI: 10.1139/v94-247.
37. **Грасин В.И.** Изотопные эффекты сольватации и состояние воды в различных растворителях при 278-318 K. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХРРАН, 2002. 175 с.
38. **Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** Структурные особенности растворов воды в *n*-алканолах по результатам исследований объемных свойств при различных температурах // *Журн. структ. химии.* 2004. Т. 45, № 5. С. 862-869.
39. **Egorov G.I., Makarov D.M.** Densities and volume properties of (water + *tert*-butanol) over the temperature range of (274.15 to 348.15) K at pressure of 0.1 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2011. Vol. 43, no. 3. P. 430-441. DOI: 10.1016/j.jct.2010.10.018.
40. **Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M.** Liquid phase PVT<sub>x</sub> properties of (water + *tert*-butanol) binary mixtures at temperatures from 278.15 to 323.15 K and pressures from 0.1 to 100 MPa. II. Molar isothermal compressions, molar isobaric expansions, molar thermal pressure coefficients, and internal pressure // *J. Chem. Thermodyn.* 2013. Vol. 61. P. 169-179. DOI: 10.1016/j.jct.2012.09.008.
41. **Sakurai M.** Partial molar volumes in aqueous mixtures of nonelectrolytes. III. *t*-Pentyl alcohol // *J. Solution Chem.* 1989. Vol. 18, no. 1. P. 37-44. DOI: 10.1007/BF00646081.
42. **Valtz A., Coquelet C., Nikitine C., Richon D.** Volumetric properties of the water + ethylenediamine mixture at atmospheric pressure from 288.15 to 353.15 K // *Thermochim. Acta.* 2006. Vol. 443, no. 2. P. 251-255. DOI: 10.1016/j.tca.2006.01.013.
43. **Egorov G.I., Makarov D.M., Kolker A.M.** Volume properties of liquid mixture of {water (1) + ethylenediamine (2)} over the temperature range from 274.15 to 333.15 K at atmospheric pressure // *Thermochim. Acta.* 2016. Vol. 639. P. 148-159. DOI: 10.1016/j.tca.2016.06.022.
44. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** Объемные свойства растворов карбамида и дейтерокарбамида в Н/Д-изотопомерах метилового спирта при различных температурах // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71, № 1. С. 70-76.



45. **Litman J.M., Liu C., Ren P.** Atomic polarizabilities for interactive dipole induction models // *J. Chem. Inf. Model.* 2022. Vol. 62, no. 1. P. 79-87. DOI: 10.1021/acs.jcim.1c01307.
46. **Kuharski R.A., Rossky P.J.** Molecular dynamics study of solvation in urea - water solution // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106, no. 20. P. 5786-5793. DOI: 10.1021/ja00332a005.
47. **Vanzi F., Madan B., Sharp K.** Effect of protein denaturants urea and guanidinium on water structure: a structural and thermodynamic study // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120, no. 41. P. 10748-10753. DOI: 10.1021/ja981529n.
48. **Tovchigrechko A., Rodnikova M., Barthel J.** Comparative study of urea and tetramethylurea in water by molecular dynamics simulations // *J. Mol. Liq.* 1999. Vol. 79, no. 3. P. 187-201. DOI: 10.1016/S0167-7322(99)00003-3.
49. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** Современное состояние исследований структурных и объемных свойств мочевины и ее водных растворов. М.: Наука, 2001. С. 110-183.
50. **Kustov A.V., Smirnova N.L.** Standard enthalpies and heat capacities of solution of urea and tetramethylurea in water // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. Vol. 55, no. 9. P. 3055-3058. DOI: 10.1021/jc9010689.
51. **Bandyopadhyay D., Mohan S., Ghosh S.K., Choudhury N.** Molecular dynamics simulation of aqueous urea solution: is urea a structure breaker? // *J. Phys. Chem. B.* 2014. Vol. 118, no. 40. P. 11757-11768. DOI: 10.1021/jp505147u.
52. **Chialvo A.A., Crisalle O.D.** Solute-induced effects in solvation thermodynamics: does urea behave as a structure-making or structure-breaking solute? // *Mol. Phys.* 2019. Vol. 117, no. 23-24. P. 3484-3492. DOI: 10.1080/00268976.2019.1606461.
53. **Ivanov E.V., Kustov A.V., Lebedeva E.Yu.** Solutions of urea and tetramethylurea in formamide and water: A comparative analysis of volume characteristics and solute - solute interaction parameters at temperatures from 288.15 to 328.15 K and ambient pressure // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. Vol. 64, no. 12. P. 5886-5899. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00794.
54. **Kustov A.V., Ivanov E.V.** Solvophobic and solvophilic effects in aqueous and non-aqueous solutions of urea and tetramethylurea. New York: Nova Science Publ., Inc., 2021. P. 75-130.
55. **Egorov G.I.** Comments on the paper "The phenomenon of "partial isobaric compression" of urea as a solute in *tertiary* butanol: Comparison with a similar effect in the (methanol + urea) system" by E.V. Ivanov, E.Yu. Lebedeva // *J. Mol. Liq.* 2023. Vol. 83. 122128. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122128.
56. **Batov D.V., Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Kustov A.V., Pakina A.A., Ivanova N.G.** The phenomenon of partial isobaric compressibility ("negative expansibility") of urea as a solute in *tert*-butanol and methanol media: A comparative analysis // *Proc. XXIII Intern. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan 22-27.08 2022.)*. Kazan: Federal University, 2022. P. 179.
57. **Ben Naim A., Marcus Y.** Solvation thermodynamics of nonionic solutes // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81, no. 4. P. 2016-2027. DOI: 10.1063/1.447824.
58. **Ben-Naim A.** Solvation Thermodynamics. New York: Plenum Press, 1987. 251 p.
59. **Ben-Naim A.** Molecular Theory of Solutions. Oxford: Oxford University Press, Inc., 2006. 400 p.
60. **Cox J.D.** Notation for states and processes, significance of the word *standard* in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions (IUPAC recommendations) // *Pure Appl. Chem.* 1982. Vol. 54, no. 9. P. 1239-1252. DOI: 10.1351/pac198254061239.
61. **Ewing M.B., Lilley T.H., Olofsson G.M., Rätzsch M.T., Somsen G.** Standard quantities in chemical thermodynamics: fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC recommendations) // *Pure Appl. Chem.* 1994. Vol. 66, no. 3. P. 533-552. DOI: 10.1351/pac199466030533.
62. **Vilhelm E.** Chemical thermodynamics: A journey of many vistas // *J. Solution Chem.* 2014. Vol. 43, no. 3. P. 525-576. DOI: 10.1007/s10953-014-0140-0.
63. **Ivanov E.V.** Thermodynamic interrelation between excess limiting partial molar characteristics of a liquid non-electrolyte // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. Vol. 47. P. 437-440. DOI: 10.1016/j.jct.2011.11.018.
64. **Бурпреп К.** Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
65. **Mamantov G., Popov A.I.** Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress. New York: VCH Publishers, Inc., 1994. 377 p.
66. **Marcus Y.** The Properties of Solvents. London: John Wiley & Sons, 1998. 254 p.



67. **Gutmann V.** The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. New York: Plenum Press, 1978. 279 p.
68. **Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K.** Organic solvents: Physical properties and methods of purification. ("Techniques of chemistry" series). New York: Wiley-Interscience, 1986. 1344 p.
69. **Chickos J.S., Acree W.E., Jr.** Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880–2002 // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. Vol. 32, no. 2. DOI: 10.1063/1.1529214.
70. **Иванов Е.В., Абросимов В.К.** Взаимосвязь между внутренним давлением и плотностью энергии когезии жидкого неэлектролита. Последствия применения концепции Дэка // *Журн. структур. химии*. 2005. Т. 46, № 5. С. 887-893.
71. **Ohtaki H.** An attempt to parameterize the structuredness of solvents // *J. Solution Chem.* 1992. Vol. 21, no. 1. P. 39-47. DOI: 10.1007/BF00648979.
72. **Родникова М.Н.** Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей // *Журн. физ. химии*. 1993. Т. 67, № 2. С. 275-280.
73. **Родникова М.Н., Вальковская Т.М., Бартель Й., Каюмова Д.Б.** Об упругости пространственной сетки водородных связей в водных растворах диаминов, диолов и аминоспиртов // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80, № 3. С. 568-570.
74. **Ciach A., Perera A.** A simple lattice model for the microstructure of neat alcohols: Application to liquid methanol // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 131, no. 4. 044505. DOI: 10.1063/1.3184851.
75. **Jadzyn J., Świergiel J.** Mesoscopic clustering in butanol isomers // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 314. 113652. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113652.
76. **Cerdeiriña C.A., González-Salgado D., Romani L., del Carmen Delgado M., Torres L.A., Costas M.** Towards an understanding of the heat capacity of fluids: A simple two-state model for molecular association // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, no. 14. P. 6648-6659. DOI: 10.1063/1.1667469.
77. **Förner W., Badawi H.M.** Equilibrium structures and vibrational assignments for isoamyl alcohol and *tert*-amyl alcohol: A density functional study // *Z. Naturforsch.* 2013. Vol. 68b, no. 7. P. 841-851. DOI: 10.5560/ZNB.2013-3003.
78. **Chang Y.-P., Su T.-M., Li T.-W., Chao I.** Intramolecular hydrogen bonding, gauche interactions, and thermodynamic functions of 1,2-ethanediamine, 1,2-ethanediol, and 2-aminoethanol: A global conformational analysis // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101, no. 34. P. 6107-6117. DOI: 10.1021/jp971022j.
79. **Gubskaya A.V., Kusalik P.G.** Molecular dynamics simulation study of ethylene glycol, ethylenediamine, and 2-aminoethanol. 1. The local structure in pure liquids // *J. Phys. Chem. A*. 2004. Vol. 108, no. 35. P. 7151-7164. DOI: 10.1021/jp0489222.
80. **Gubskaya A.V., Kusalik P.G.** Molecular dynamics simulation study of ethylene glycol, ethylenediamine, and 2-aminoethanol. 2. Structure in aqueous solutions // *J. Phys. Chem. A*. 2004. Vol. 108, no. 35. P. 7165-7178. DOI: 10.1021/jp048921+.
81. **Esmailzadeh S., Zare Z., Azimian L.** Synthesis, physical characterization, antibacterial activity and thermodynamic studies of five coordinate cobalt(III) Schiff base complexes // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2016. Vol. 30, no. 2. P. 209-220. DOI: 10.4314/bcse.v30i2.5.
82. **Ivanov E.V.** Volumetric properties of dilute solutions of water in ethanol and water- $d_2$  in ethanol- $d_1$  between  $T = (278,15 \text{ and } 318,15) \text{ K}$  // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. Vol. 47. P. 162-170. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.009.
83. **Абросимов В.К., Иванов Е.В.** Денсиметрия растворов. В кн.: Теоретические и экспериментальные методы химии растворов. Проблемы химии растворов. М.: Проспект, 2011. С. 425-463.
84. **Ivanov E.V.** Note on "The interpretation of the parameters of the equation used for the extrapolation of apparent molar volumes of the non-electrolyte (solutes) to the infinite dilution" by J. Wawer and J. Krakowiak // *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 314. 113637.
85. **Würzburger S., Sartorio R., Guarino G., Nisi M.** Volumetric properties of aqueous solutions of polyols between 0,5 and 25 °C // *J. Chem. Soc. FaradayTrans. 1*. 1988. Vol. 84, no. 7. P. 2279-2287. DOI: 10.1039/F19888402279.
86. **Иванов Е.В.** Понятие сольвомолярности как этап в развитии представлений о структурно-термодинамических характеристиках растворов: К юбилейным датам со дня рождения Г.А. Крестова и создания носящего его имя Института химии растворов РАН // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 2021. Т. 64, вып. 10. С. 6-15. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6461.



87. **Franks F.J.** Solute interactions in dilute aqueous solutions. Part 3. Volume changes associated with the hydrophobic interaction // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1977. Vol. 73, no 5. P. 830-832. DOI: 10.1039/F19777300830.
88. **Lepori L., Gianni P.** Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solvents in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach // *J. Solution Chem.* 2000. Vol. 29, no. 5. P. 405-447. DOI: 10.1023/A:1005150616038.
89. **de Visser C., Heuvelsland W.J.M., Dunn L.A., Somsen G.** Some properties of binary aqueous liquid mixtures: Apparent molar volumes and heat capacities at 298.15 K over the whole mole fraction range // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1978. Vol. 74, no. 11. P. 1159-1169. DOI: 10.1039/F19787401159.

*Поступила в редакцию 06.02.2024*

*Одобрена после рецензирования 01.03.2024*

*Принята к опубликованию 12.03.2024*





# ОСНОВНОЙ И ПОБОЧНЫЙ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ 1-(2-НИТРОАРИЛ)-1H-БЕНЗОТРИАЗОЛА

Р. С. Бегунов, Л. И. Савина, А. И. Хлопотинин

Роман Сергеевич Бегунов, канд. хим. наук, доцент; Луиза Ильинична Савина, студент; Александр Игоревич Хлопотинин, аспирант  
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия, [begunov@bio.ac.ru](mailto:begunov@bio.ac.ru)

## Ключевые слова:

восстановление, конденсация, алкилирование, 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолы, азоксibenзол, алкиламины

**Аннотация.** Изучено влияние концентрации HCl на протекание основного и побочных процессов при восстановлении 1-(2-нитроарил)-1H-бензотриазола хлоридом олова (II) в кислой водно-спиртовой среде. При низком содержании HCl в реакционной массе отмечалось образование помимо целевого аминопроизводного еще и азоксисоединения. Использование 36%-ной соляной кислоты приводило к протеканию процесса алкилирования образующегося аминосоединения спиртом, который применялся в качестве растворителя.

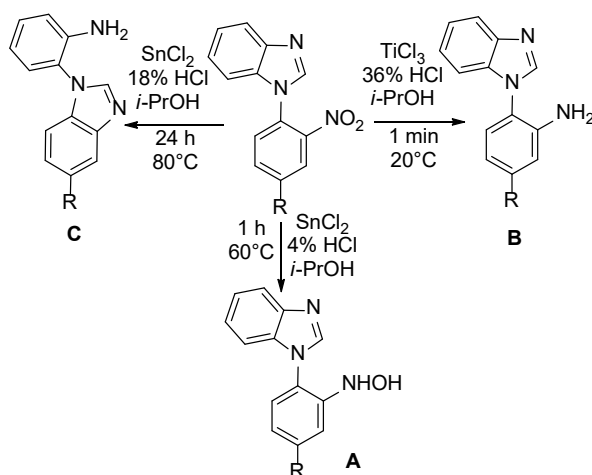
## Для цитирования:

Бегунов Р.С., Савина Л.И., Хлопотинин А.И. Основной и побочный процессы при восстановлении 1-(2-нитроарил)-1H-бензотриазола // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 33-39  
URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

## Введение

Ранее нами был изучен процесс восстановления 1-(2-нитроарил)-1H-бензотриазола [1-3]. Было установлено, что в зависимости от условий реакции возможно образование нескольких продуктов: гидроксиламинопроизводного (А), целевого аминосоединения (В) и продукта его изомеризации (С). На региоселективность восстановления наиболее сильное влияние оказывало содержание HCl в реакционной массе.

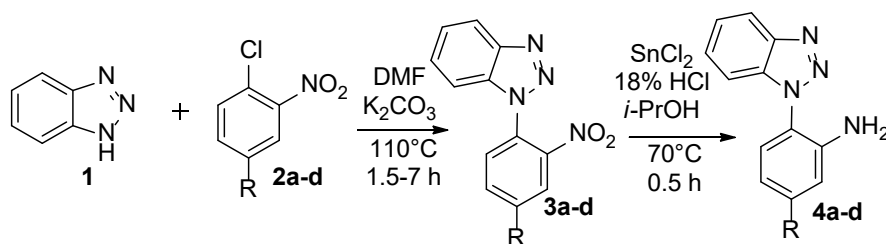
В продолжение этих исследований было изучено влияние этого фактора на восстановление 1-(2-нитроарил)-1H-бензотриазолов. Выбор данных субстратов обусловлен тем, что получаемые N-(аминоарил)производные бензотриазола широко используются при разработке лекарственных препаратов [4-7]. Также в ходе восстановления можно ожидать протекание процесса изомеризации.





### Основная часть

Синтез 1-(2-нитроарил)-1*H*-бензотриазолов проводили при взаимодействии 1*H*-бензотриазола (**1**) с 1-хлор-2-нитроаренами **2a-d** в ДМФА в присутствии  $K_2CO_3$ . Согласно данным работ [8, 9] при осуществлении реакции  $S_NAr$  **1** с 2,4-динитрофторбензолом в данных условиях при 95 °С наблюдалось образование двух продуктов: 1- и 2-замещенных бензотриазолов в соотношении 3 : 1. Однако, как оказалось, в ходе реакции **1** с нитрохлорпроизводными при 110 °С в реакционной массе присутствовали лишь следовые количества 2-(2-нитроарил)-2*H*-бензотриазола. После перекристаллизации в изопропанол выход нитросоединений **3a-d** составил 89–94%.

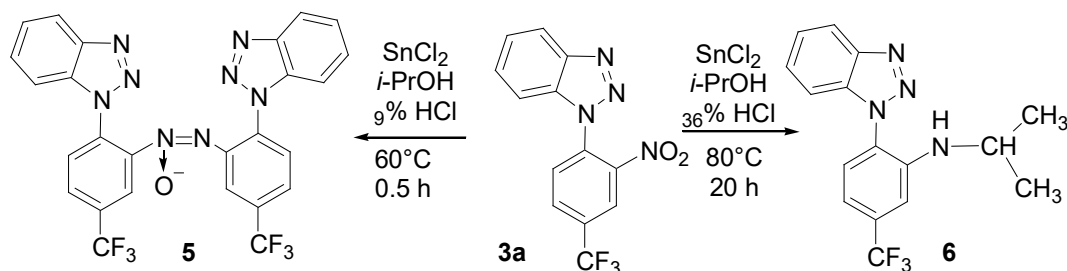


где R = a)  $CF_3$ , b) CN, c)  $COOEt$ , d) Cl

Восстановление 1-(2-нитроарил)-1*H*-бензотриазолов **3a-d** проводили хлоридом олова (II) в кислой водно-спиртовой среде. Использование данной восстанавливающей системы позволяло эффективно получать различные аминоарены [10, 11].

В качестве растворителя использовали изопропанол, в котором N-(2-нитроарил)бензотриазолы растворялись при нагревании. Применение уксусной кислоты было нежелательным из-за трудностей с выделением продукта. В других протонных растворителях не все нитросоединения растворялись. К полученному раствору нитросубстрата **3** при 70 °С приливали раствор  $SnCl_2$  в 9-, 18- или 36%-ной HCl. В качестве модельного соединения было выбрано вещество **3a**.

При восстановлении **3a** в смеси *i*-PrOH и 9%-ной HCl протекал побочный процесс конденсации промежуточно образующихся нитрозо- и гидросиламинопроизводных. Так из реакционной смеси было выделено соединение с Т.пл. 241–246 °С, имевшее значение  $m/z$   $[M]^+$  568 Да. В  $^1H$  ЯМР-спектре вещества присутствовало два комплекта из 7 сигналов ароматических протонов от двух N-арилбензотриазольных фрагментов молекулы. Сигналы протонов одного N-арильного заместителя были смещены относительно другого в более слабое поле. Это характерно для ароматических азоксисоединений [12, 13]. В  $^{13}C$  ЯМР-спектре присутствовало 26 сигналов атомов C. Причем сигналы четырех атомов углерода  $(C-CF_3)_2$  имели вид квартета. На основании этих данных выделенное вещество было идентифицировано как 1,2-бис[2-(1*H*-бензотриазол-1-ил)-5-(трифторметил)фенил]дiazен оксид (**5**).





Использование 36%-ной соляной кислоты способствовало образованию побочного продукта алкилирования аминогруппы спиртом. На рис. 1 приведен  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 1-{2-[(пропан-2-ил)амино]-4-(трифторметил)фенил}-1*H*-бензотриазола (**6**). В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре данного соединения присутствовали сигналы протонов  $\text{NH}$ -,  $\text{CH}$ - и  $\text{CH}_3$ -групп, появляющихся в структуре в ходе нуклеофильного замещения  $\text{OH}$ -группы амином. С увеличением времени и температуры реакции до 80 °С количество продукта алкилирования возрастало.

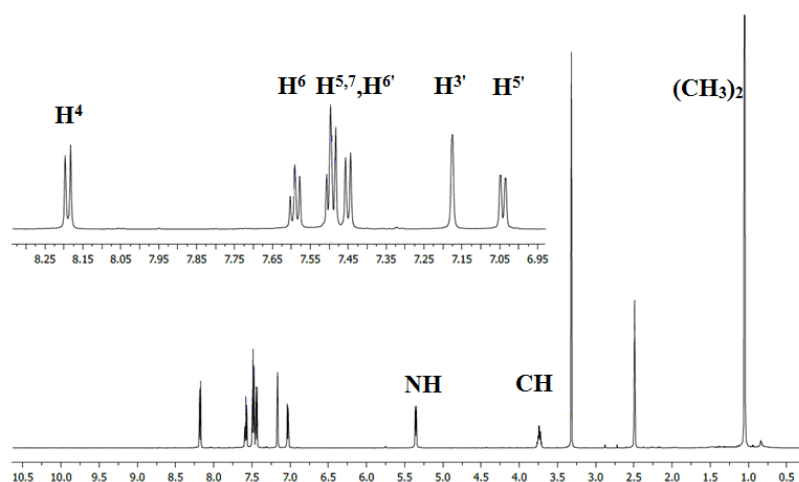


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 1-{2-[(пропан-2-ил)амино]-4-(трифторметил)фенил}-1*H*-бензотриазола (**6**)

В индивидуальном виде аминосоединения **4** были получены при использовании 18%-ной  $\text{HCl}$ . Выход аминов **4** составил 94–98%. Продуктов изомеризации *N*-(2-аминоарил)бензотриазолов при различном содержании  $\text{HCl}$  в реакционной массе, как это было отмечено при восстановлении *N*-(2-нитроарил)бензимидазолов  $\text{SnCl}_2$  в кислой водно-спиртовой среде, не наблюдалось.

Структура бензотриазолов **4** была доказана с помощью  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Полное отнесение сигналов протонов дано с помощью  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. На рис. 2 представлен  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр соединения **4a**.

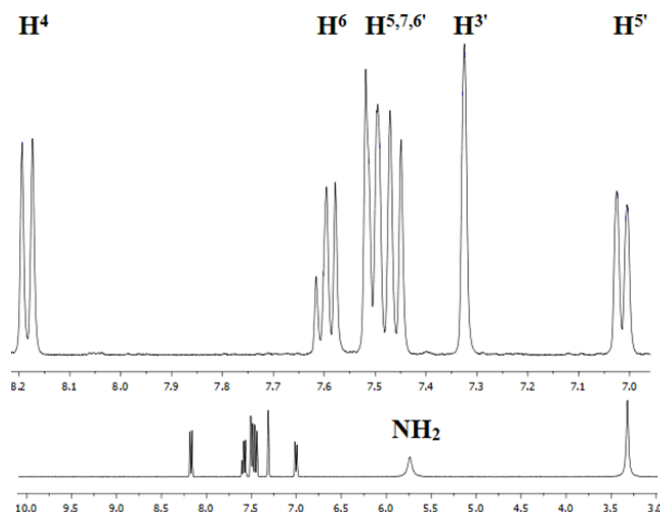


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр 1-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-1*H*-бензотриазола (**4a**)



В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре **4a** присутствовали сигнал двух протонов аминогруппы при 5.53 м.д., имеющий вид широкого синглета, и 7 сигналов ароматических протонов, выходящих в спектре в интервале 7.01–8.18 м.д. Полосы поглощения протонов N-фенильного фрагмента значительно смещались в область сильного поля:  $\text{H}^3$  на 1.75 м.д.,  $\text{H}^5$  на 1.8 м.д. и менее всего  $\text{H}^6$  на 1.35 м.д. по сравнению с соответствующим нитросоединением. В самой сильнополевой области спектра выходил сигнал *para*-расположенного к аминогруппе  $\text{H}^5$ , имеющего вид дублета дублетов. В самой слабополевой при 8.18 м.д. – сигнал  $\text{H}^4$  бензотриазольного цикла, сильно дезэкранированный атомом азота триазольного кольца. Такие же закономерности расположения и вид сигналов протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах наблюдались и для других N-(2-аминоарил)бензотриазолов.

Таким образом, в ходе изучения влияния температуры, времени реакции и концентрации  $\text{HCl}$  на селективность восстановления 1-(2-нитроарил)-1*H*-бензотриазола хлоридом олова (II) в кислой водно-спиртовой среде установлено, что помимо синтеза целевого аминосоединения возможна реализация побочных процессов конденсации промежуточных продуктов неполного восстановления нитрогруппы и алкилирования образующегося аминосоединения спиртом, который применялся в качестве растворителя.

### Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на приборе Poly-Therm A со скоростью нагревания 3 °C/мин и не корректировали. Спектры ЯМР регистрировали на приборе BrukerDRX-400 для растворов  $\text{DMSO-}d_6$ . В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta$  2.50 м.д.). Масс-спектры были записаны на приборе FINNIGAN MAT.INCOS 50, энергия электронного потока 70 эВ.

#### Методика синтеза 1-(2-нитроарил)-1*H*-бензотриазолов **3a-d**.

Реакционную смесь, содержащую 2 г (0,017 моль) бензотриазола **1**, 3,5 г (0,026 моль) безводного  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 0,017 моль *орто*-нитрогалогенарена **2 a-d** нагревали до 110 °C и перемешивали 1,5 ч для синтеза **3a,b**, 2 ч для **3c** и 7 часов для **3d**. Охлаждали и выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и сушили. Перекристаллизовывали в изопропанол.

**1-(2-нитро-4-(трифторметил)фенил)-1*H*-бензотриазол (3a)**. Выход 93%. Т.пл. 133–136 °C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 7.61 (тд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.3, 1.0 Гц), 7.77 (тд, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  8.3, 1.0 Гц), 7.85 (д, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $J$  8.4 Гц), 8.28 (д, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  8.4 Гц), 8.40 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  8.8 Гц), 8.81 (дд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.8, 2.5 Гц), 9.07 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  2.6 Гц). HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2$  309.2196  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено 309.2191.

**1-(4-циано-2-нитрофенил)-1*H*-бензотриазол (3b)**. Выход 94%. Т.пл. 221–223 °C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J$ /Гц): 7.61 (тд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.3, 1.5 Гц), 7.73 (тд, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  8.3, 1.2 Гц), 7.83 (д, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $J$  8.4 Гц), 8.25 (д, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  8.3 Гц), 8.35 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  8.5 Гц), 8.54 (дд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.3, 1.5 Гц), 8.96 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  1.8 Гц). HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$  266.2320  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено 266.2315.



**1-[2-нитро-4-(этоксикарбонил)фенил]-1H-бензотриазол (3b).** Выход 91%. Т.пл. 115–119 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.39 (м, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.45 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.58 (тд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.3, 1.0 Гц), 7.72 (тд, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  8.3, 1.0 Гц), 7.81 (д, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $J$  8.2 Гц), 8.24 (м, 2H,  $\text{H}^{4,6}$ ), 8.49 (дд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.5, 1.5 Гц), 8.72 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  1.8 Гц). HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$  313.2850  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено 313.2845.

**1-(2-нитро-4-хлорфенил)-1H-бензотриазол (3a).** Выход 89%. Т.пл. 118–121 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.58 (тд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  8.3, 1.0 Гц), 7.69 (тд, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  8.3, 1.0 Гц), 7.76 (д, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $J$  8.2 Гц), 8.14 (м, 2H,  $\text{H}^{4,5}$ ), 8.25 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  8.5 Гц), 8.51 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  1.8 Гц). HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$  275.6650  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено 275.6632.

#### Методика синтеза 1-(2-аминоарил)-1H-бензотриазолов (4a-d).

К раствору 0.011 моль **3a-г** в 50 мл *i*-PrOH при 70 °С при перемешивании вносили раствор 0.034 моль  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 50 мл 18 %-ной HCl. Через 0.5 ч *i*-PrOH упаривали. После этого реакционную массу охлаждали, обрабатывали  $\text{NH}_4\text{OH}$  до pH = 8 и экстрагировали горячим хлороформом ( $\Sigma$  = 250 мл). После отгонки хлороформа получали аминосоединения **4a-d**.

**1-[2-Амино-4-(трифторметил)фенил]-1H-бензотриазол (4a).** Выход 98%. Т.пл. 136–139 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 5.75 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.01 (дд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  = 1.8,  $J$  = 8.2); 7.32 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  = 1.7); 7.46 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  = 8.3); 7.49-7.53 (м, 2H,  $\text{H}^{5,7}$ ); 7.56 (т, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  = 9.4); 8.18 (д, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  = 8.1). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): Спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 111.4, 112.5 (кв,  $J$  = 4), 113.44, 120.4, 123.3, 124.7 (кв,  $J$  = 271), 125.0, 129.0, 129.3, 131.7 (кв,  $J$  = 31), 133.7, 145.5, 145.9. HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_4$  279.2400  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено 279.2398.

**1-(2-Амино-4-цианофенил)-1H-бензотриазол (4b).** Выход 97%. Т.пл. 154–156 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 5.78 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.12 (дд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  = 1.8,  $J$  = 8.1); 7.34 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  = 1.8); 7.45 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  = 8.2); 7.47-7.51 (м, 2H,  $\text{H}^{5,7}$ ); 7.59 (т, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  = 9.2); 8.19 (д, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  = 8.2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 111.13, 113.98, 119.42, 120.24, 124.37, 125.21, 129.11, 129.46, 133.62, 145.53, 145.97. HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_5$  236.2516  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено 236.2518.

**1-(2-Амино-4-этоксикарбонилфенил)-1H-бензотриазол (4c).** Выход 95%. Т.пл. 132–136 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 1.34 (м, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.35 (м, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.62 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.29 (дд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  = 1.9,  $J$  = 8.2), 7.37 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  = 8.2), 7.48 (м, 2H,  $\text{H}^{5,7}$ ), 7.59 (т, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  = 8.4), 7.65 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  = 1.7), 8.17 (д, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  = 8.2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 14.69, 61.51, 111.52, 117.19, 117.98, 120.26, 124.31, 125.02, 128.32, 128.84, 132.48, 133.61, 144.79, 145.97, 166.27. HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}$  267.3053  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено 267.3051.

**1-(2-Амино-4-хлорфенил)-1H-бензотриазол (4d).** Выход 94%. Т.пл. 154–156 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 5.53 (с, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.73 (дд, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  = 1.7,  $J$  = 8.1); 7.03 (д, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J$  = 1.7); 7.24 (д, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  = 8.1); 7.46 (м, 2H,  $\text{H}^{5,7}$ ); 7.57 (т, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J$  = 9.3); 8.16 (д, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  = 8.2). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 111.29, 116.11, 116.29, 119.62, 120.21, 124.78, 128.81, 129.76, 133.98, 135.67, 145.79, 146.43. HRMS:  $m/z$  вычислено  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClN}_4$  245.6871  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , найдено 245.6873.

**Методика синтеза 1,2-бис[2-(1H-бензотриазол-1-ил)-5-(трифторметил)фенил]диазена оксида (5).**

Восстановление проводили аналогично вышеописанной методике синтеза аминсоединений, используя вместо 18%-ной 9%-ную соляную кислоту. Полученную после отгонки хлороформа сухую смесь продуктов нагревали в ДМФА, при охлаждении, из которого выпадало азоксисоединение. Выход 17%. Т.пл. 241–246 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 7.48-7.61 (м, 7 H), 7.66 (д, 1H, J = 1.7), 7.78 (дд, 1H, J = 1.9, J = 9.2), 7.91 (д, 1H, J = 9.1), 7.96 (дд, 1H, J = 1.9, J = 9.2), 8.03 (д, 1H, J = 9.1), 8.17 (д, 2H, J = 9.2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 110.7, 111.6, 120.7, 123.9, 125.5, 125.7, 125.9, 128.6, 129.8, 129.8, 129.9, 130.4, 130.6, 130.9, 133.9, 134.2, 134.4, 134.9, 135.2, 135.9, 139.7, 144.9, 146.2. HRMS: *m/z* вычислено C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>F<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O 569.4401 [M+H]<sup>+</sup>, найдено 569.3989

**Методика синтеза 1-{2-[(пропан-2-ил)амино]-4-(трифторметил)фенил}-1H-бензотриазола (6).**

Восстановление проводили аналогично вышеописанной методике синтеза аминсоединений, используя вместо 18%-ной 36%-ную соляную кислоту. Полученную после отгонки хлороформа сухую смесь продуктов разделяли с помощью ТСХ. Элюенты - этилацетат : гексан = 7 : 1. R<sub>f</sub> = 0.294. Выход 11%. Т.пл. 102–107 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J/Гц): 1.06 (д, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6.3), 3.76 (дсепт, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 8.1, J = 6.3), 5.37 (д, 1H, NH, J = 8.1), 7.04 (дд, 1H, H<sup>5</sup>, J = 1.9, J = 8.1), 7.18 (д, 1H, H<sup>3</sup>, J = 1.9), 7.45 (д, 1H, H<sup>6</sup>, J = 8.1), 7.47–7.53 (м, 2H, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>), 7.59 (ддд, 1H, H<sup>6</sup>, J = 1.0, J = 6.9, J = 8.2), 8.19 (д, 1H, H<sup>4</sup>, J = 8.5). <sup>13</sup>C ЯМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): 21.8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 43.3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 108.6 (к, C<sup>3</sup>, J = 3.9 Гц), 110.8 (C<sup>7</sup>), 111.5 (к, C<sup>5</sup>, J = 3.9), 119.6 (C<sup>4</sup>), 123.9 (к, C<sup>1</sup>, J = 1.4 Гц), 124.1 (к, CF<sub>3</sub>, J = 272.6), 124.4 (C<sup>5</sup>), 128.2 (C<sup>6</sup>), 128.7 (C<sup>6</sup>), 131.3 (к, C<sup>4</sup>, J = 31.6 Гц), 133.1 (C<sup>7a</sup>), 143.2 (C<sup>2</sup>), 145.3 (C<sup>3a</sup>). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F (ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д.): - 62.27. HRMS: *m/z* вычислено C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 321.1329 [M+H]<sup>+</sup>, найдено 321.1323

**Список источников**

1. Begunov R.S., Shebunina T.V., Yakovleva Y.S., Firgang S.I. An interesting recyclization in the course of reduction of 1-(2-nitro-4-R-phenyl)-1H-benzimidazoles with tin(II) chloride // *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23, no. 6. P. 354-355. DOI: 10.1016/j.mencom.2013.11.018.
2. Begunov R.S., Sokolov A.A., Fakhruddinov A.N. Recyclization-isomerization in the reduction of 1-(2-nitro(het)aryl)benzimidazoles // *ChemistrySelect.* 2020. Vol. 5, no. 12. P. 3544-3550. DOI: 10.1002/slct.201904898
3. Begunov R.S., Chetvertakova A.V., Neganova M.E. Regioselective synthesis of 2-(1H-benzimidazol-1-yl)-5-nitro- and 2-(5-nitro-1H-benzimidazol-1-yl)anilines // *Mendeleev Communications.* 2023. Vol. 33, no. 5. P. 650-652. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.020.
4. Corona P., Piras S., Ibba R., Riu F., Murineddu G., Sanna G., Madeddu S., Delogu I., Loddo R., Carta A. Antiviral Activity of Benzotriazole Based Derivatives // *The Open Medicinal Chemistry Journal.* 2020. Vol. 14, no. 1. P. 83-98. DOI: 10.2174/1874104502014010083.
5. Piras S., Sanna G., Carta A., Corona P., Ibba R., Loddo R., Madeddu S., Caria P., Aulic S., Laurini E., Fermeglia M., Pricl S. Dichloro-Phenyl-Benzotriazoles: A New Selective Class of Human Respiratory Syncytial Virus Entry Inhibitors // *Frontiers in chemistry.* 2019. Vol. 7. P. 247. DOI: 10.3389/fchem.2019.00247.
6. Ibba R., Piras S., Corona P., Riu F., Loddo R., Delogu I., Collu G., Sanna G., Caria P., Dettori T., Carta A. Synthesis, Antitumor and Antiviral In Vitro Activities of New Benzotriazole-Dicarboxamide Derivatives // *Frontiers in Chemistry.* 2021. Vol. 9. Art. 660424. DOI: 10.3389/fchem.2021.660424.



7. **Wu C.Y., King K.Y., Kuo C.J., Fang J.M., Wu Y.T., Ho M.Y., Liao C.L., Shie J.J., Liang P.H., Wong C.H.** Stable benzotriazole esters as mechanism-based inactivators of the severe acute respiratory syndrome 3CL protease // *Chemistry & biology*. 2006. Vol. 13, no. 3. P. 261-268. DOI: 10.1016/j.chembiol.2005.12.008.
8. **Santa María M.D., Claramunt R.M., Garcia M.A., Elguero J.** Synthesis, structure, and isomerism of N-2,4-dinitrophenylbenzotriazoles // *Tetrahedron*. 2007. V. 63. No. 18. P. 3737-3744. DOI: 10.1016/j.tet.2007.02.083.
9. **Wilshire J.F.K.** The reaction of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with some NH-heteroaromatic compounds // *Aust. J. Chem.* 1966. Vol. 19, no. 10. P. 1935-1945. DOI: 10.1071/CH9661935.
10. **Богданова Д.М., Савина Л.И., Бегунов Р.С.** Синтез и функционализация аминопроизводных пиридо[1,2-а]бензимидазола // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, № 4. С. 30-38. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022-3-4>
11. **Богданова Д.М., Савина Л.И., Бегунов Р.С.** Ориентация моновосстановления динитропроизводных бензофенона // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, № 1. С. 43-50. URL: <http://che-mintech.ru/index.php/tor/2023>
12. **Chen Y.F., Chen J., Lin L.J., Chuang G.J.** Synthesis of azoxybenzenes by reductive dimerization of nitrosobenzene // *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82, no. 21. P. 11626-11630. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01887.
13. **Yang F., Wang Z., Zhang X., Jiang L., Li Y., Wang L.** A green chemoenzymatic process for the synthesis of azoxybenzenes // *ChemCatChem*. 2015. Vol. 7, no. 21. P. 3450-3453. DOI: 10.1002/cctc.201500720/.

Поступила в редакцию 14.02.2024

Одобрена после рецензирования 28.02.2024

Принята к опубликованию 12.03.2024



Научная статья  
УДК 547.853.3:547-327

## АМИНОЛИЗ ГЕКСАГИДРОХРОМЕНО[4,3-*D*]ПИРИМИДИН-2,5-ДИОНОВ

Ж. В. Чиркова<sup>1</sup>, Е. С. Макарова<sup>1</sup>, А. М. Урядова<sup>1</sup>, С. И. Филимонов<sup>1</sup>,  
М. С. Шалабанова<sup>1</sup>, С. А. Ивановский<sup>2</sup>

Жанна Вячеславовна Чиркова, д-р хим. наук, профессор; Елена Сергеевна Макарова, ассистент; Анастасия Михайловна Урядова, аспирант; Сергей Иванович Филимонов, д-р хим. наук, профессор; Мария Сергеевна Шалабанова, студент; Сергей Александрович Ивановский, канд. хим. наук, доцент

<sup>1</sup>Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, [makarovaes@ystu.ru](mailto:makarovaes@ystu.ru)

<sup>2</sup>Ярославский государственный педагогический университет имени К. Д. Ушинского, Ярославль, Россия, [s.ivanovskiy@yspu.org](mailto:s.ivanovskiy@yspu.org)

### Ключевые слова:

пиримидиноны  
гексагидрохромено[4,3-*d*]пиримидиноны,  
гидразингидрат, карбогидразиды

**Аннотация.** Проведено исследование аминוליза (4*R*\*,4*aS*\*,10*bR*\*)-хромено[4,3-*d*]пиримидин-2,5-дионов. Установлено, что реакция раскрытия лактонового цикла возможна только при обработке хроменов гидразингидратом.

### Для цитирования:

Чиркова Ж.В., Макарова Е.С., Урядова А.М., Филимонов С.И., Шалабанова М.С., Ивановский С.А. Аминолиз гексагидрохромено[4,3-*d*]пиримидин-2,5-дионов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 40-47. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

### Введение

Замещенные гидразиды являются важными биологически активными структурами в фармакологии [1-4], применяемыми как антибактериальные [5-11], нейролептические препараты [12-14] и др. Особенно они ценятся за свое противотуберкулезное действие как одни из немногих фармакофоров, способных подавлять действие патогенных микроорганизмов [15-19]. Ряд новых производных гидразидов также показал антипролиферативную активность, сравнимую с ибупрофеном [20-24]. Также гидразиды, а в частности гидразиды пиримидинов, представляют интерес как «билдинг блоки» для получения более сложных соединений.

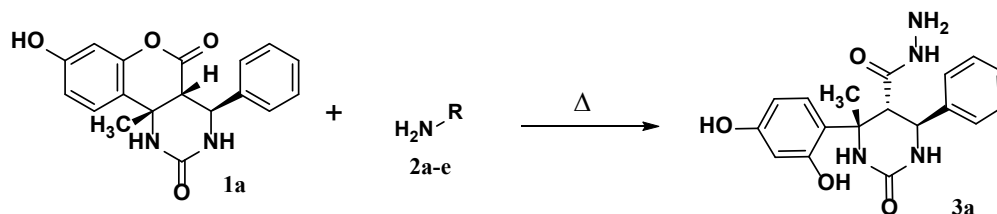
Следует отметить, что содержащие гидразиновый фрагмент молекулы относительно редки в природе, однако они были выделены из растений [3, 4], морских организмов [1] и микроорганизмов [25, 26]. Эти соединения обладают структурным разнообразием и биологической активностью, хотя ферменты, участвующие в образовании N–N-связи, до сих пор не описаны в научной литературе.

С целью изучения химических свойств гексагидрохромено[4,3-*d*]пиримидин-2,5-дионов была изучена реакция аминוליза лактонового цикла указанных соединений. В качестве модельного соединения использовалась структура **1a**, взаимодействующая с различными





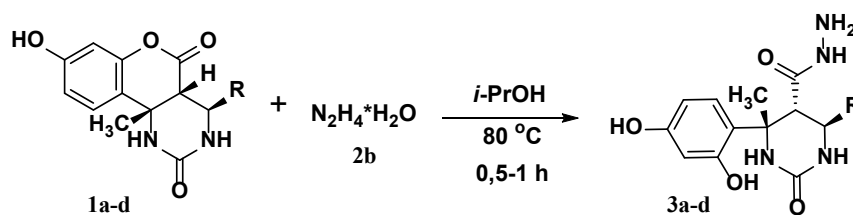
аминирующими агентами **2** (аммиаком, алифатическими аминами, гидразингидратом, фенилгидразином). Данные исследования являются продолжением более ранних работ, посвященных изучению взаимодействия пиримидинов с различными реагентами [27].



**2**: R = -H (**a**), R = -NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**b**), R = -NH-Ph (**c**), R = -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (**d**); R = -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**e**);

Взаимодействие реагентов **1a** и **2** осуществлялось в различных растворителях (этанол, изопропиловый спирт, ДМФА, толуол) в диапазоне температур 78–150 °С без использования специфических катализаторов. С аммиаком **2a**, аминами **2d,e** и фенилгидразином **2c** при длительном нагревании при температурах до 100 °С не фиксировалось образование целевых продуктов, а при 130–150 °С наблюдалось осмоление исходных соединений. Только с гидразингидратом **2b** при использовании изопропилового спирта в качестве растворителя при температуре 80 °С был получен целевой карбогидразид **3a**. Аминолиз гексагидрохромено[4,3-*d*]пиримидин-2,5-дионов **1** проходил аналогично ранее изученному аминолу соответствующих тиопроизводных пиримидинов [28].

В качестве объектов дальнейшего исследования были использованы диастереомерно чистые (4*R*\*,4*aS*\*,10*bR*\*)-хромено[4,3-*d*]пиримидины **1a-d**, полученные по методике [29]. Как правило, синтезы с гидразингидратом **2b** протекали в гетерофазе и завершались довольно быстро за 0.5-1.0 ч. В качестве растворителя был выбран изопропиловый спирт, так как целевой продукт был мало растворим в нем даже при кипении. Ход реакции контролировали ТСХ по исчезновению пятна субстрата **1**. Выход целевых карбогидразидов **3a-d** достигал 91–98%.



**1**, **3**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**a**), R = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**b**), R = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**c**), R = 3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**d**)

Условия реакции и выход для соединений **3a-d** приведены в таблице 1.

Таблица 1. Время реакции и выход пиримидин-5-карбогидразидов **3a-d**

№	<b>1</b>	R	Время реакции, мин	Выход <b>3</b> , %
1	<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40	91
2	<b>b</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	35	98
3	<b>c</b>	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	92
4	<b>d</b>	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	98



Строение синтезированных соединений **3a-d** было подтверждено совокупностью данных ИК- и ЯМР-спектроскопий (в том числе двумерной корреляционной NOESY), а также масс-спектрометрией. В ИК-спектрах наблюдались значительные изменения в валентных колебаниях гидроксильных групп по сравнению с конденсированными хроманами (в карбогидразиде они практически отсутствуют из-за образования водородных связей), а также визуально можно проследить, что полоса карбоксильной группы лактона исходных хромено[4,3-*d*]пиримидинов **1** исчезает, а вместо нее появляется полоса амидной группы. В масс-спектрах под действием электронного удара для соединений **3a-d** обычно не наблюдался молекулярный ион, а лишь фиксировался с низкой интенсивностью ион фрагментации  $[M-NH_2NH_2]^+$ .

Особенностью продуктов **3a-d** являлись наблюдаемые в ЯМР  $^1H$  спектрах внутри- и межмолекулярные водородные связи, что проявлялось в обменных процессах атомов водорода OH- и NH-групп с водой дейтерированного растворителя. Это затрудняло точное интегрирование «кислых протонов» и идентификацию продуктов. Для уменьшения этого эффекта было осуществлено метилирование соединения **1d** йодистым метилом по известной методике [29] с получением соответствующего продукта **4**, который затем обрабатывали гидразингидратом в вышеописанных условиях. Строение продукта **3e** определено на основании данных двумерной корреляционной NOESY спектроскопии (рис. 1).

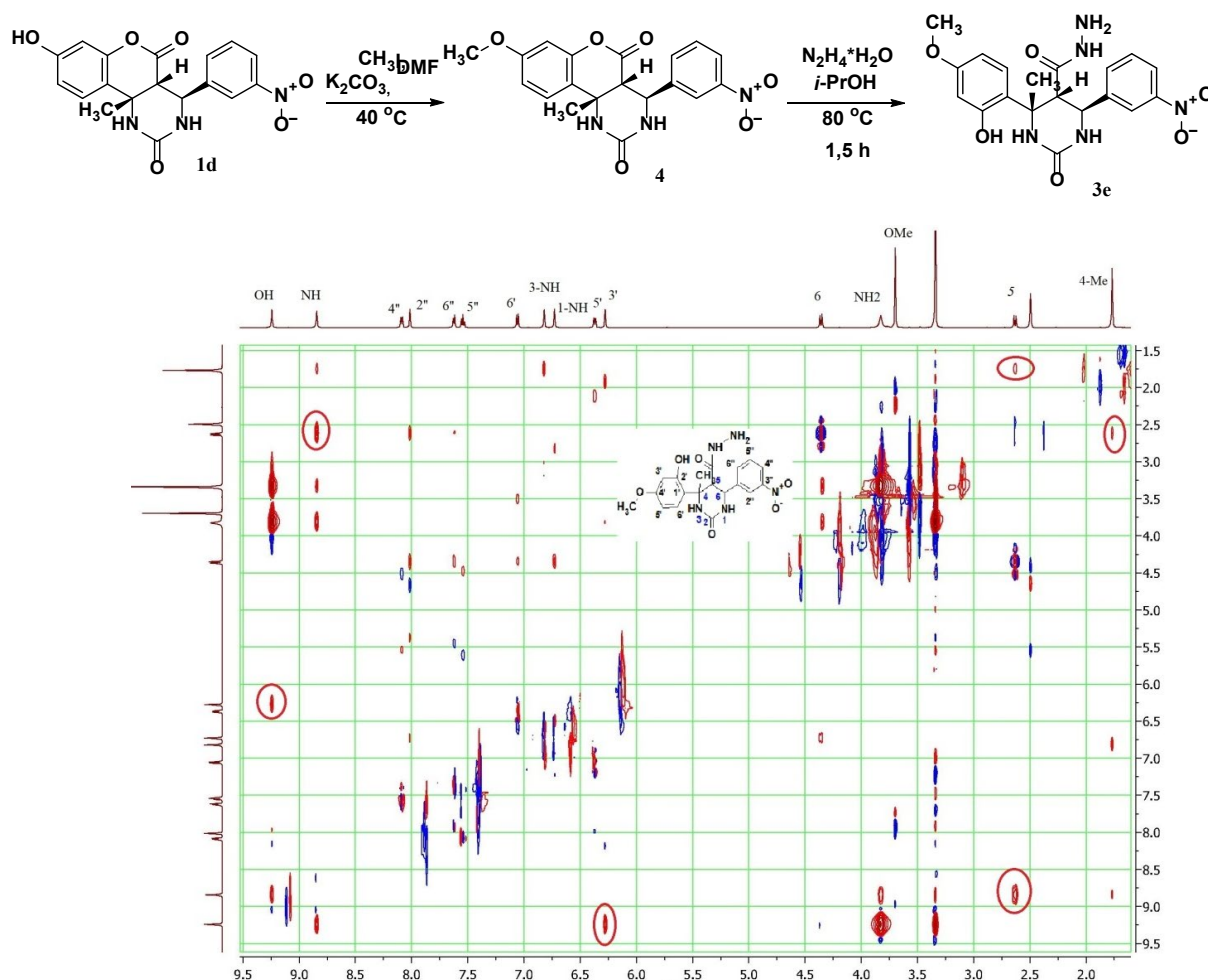


Рис. 1. Фрагмент NOESY-спектра соединения **3e**



Ключевыми сигналами, подтверждающими ациклическую структуру карбогидразидов **3a-e**, являются кросс-пики протона C(5)H с протоном NH-группы амида, 4-CH<sub>3</sub>/3-NH, H(6)/1-NH. Значения КССВ  $J_{C(5)H,C(6)H}$  в ЯМР <sup>1</sup>H спектрах, которые практически не изменялись по сравнению с аналогичными данными исходных хроменов и составляли 10.5–11.0 Гц [29]. Наблюдаемый симметричный кросс-пик C(5)H/C(4)CH<sub>3</sub> в спектре NOESY указывает на сохранение в полученных гидразидах **3** пространственной конфигурации исходных (4R\*,4aS\*,10bR\*)-хромено[4,3-d]пиримидинов **1**.

Таким образом, в ходе работы было установлено, что аминолиз (4R\*,4aS\*,10bR\*)-гексагидрохромено[4,3-d]пиримидин-2,5-дионов и метилированного нитропроизводного хромено[4,3-d]пиримидин-2,5-диона осуществляется лишь в присутствии гидразингидрата и приводит к образованию замещенных (4R\*,5S\*,6R\*)-2-оксогексагидропиримидин-5-карбогидразидов, строение которых подтверждено совокупностью спектральных методов.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Ярославского государственного педагогического университета им. К.Д. Ушинского на 2024 год от Министерства просвещения Российской Федерации по теме «Разработка нового лекарственного средства для лечения нейродегенеративных заболеваний на основе ингибитора моноаминоксидазы» (номер реестровой записи 720000Ф.99.1.БН62АА12000).*

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали в отраженном свете на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two PerkinElmer с длиной волны 700–4000 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» для растворов ДМСО-*d*<sub>6</sub> при 30 °С. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР <sup>1</sup>H (δ<sub>H</sub> = 2.50 м.д.) или ЯМР <sup>13</sup>C (δ<sub>C</sub> = 39.5 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана (ИОХ РАН г. Москва). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре «FINNIGAN MAT.INCOS 50» при ионизационном напряжении 70 эВ и температуре в камере ионизации 100–220 °С (ИОХ РАН г. Москва). Элементный анализ проводился в аналитической лаборатории ИНЭОС РАН г. Москва на приборе «PerkinElmer 2400». Температура плавления определялась на аппарате для определения точки плавления и кипения BüchiM-560.

Способы синтеза и физико-химические характеристики соединений **1** и **4** описаны в [29].

К суспензии 0,5 ммоль хромено[4,3-d]пиримидинов **1a-d**, **4** в 3 мл изопропилового спирта добавляли 0,05 мл (1 ммоль) гидразингидрата **2b** и нагревали при температуре кипения в течение 0,5–1,5 часа, затем осадок отфильтровывали и промывали хлористым метиленом. Сушили на воздухе.

**(4R\*,5S\*,6R\*)-4-(2,4-Дигидроксифенил)-4-метил-2-оксо-6-фенилгексагидропиримидин-5-карбогидразид (3a)**. Выход 326 мг (91%), т.пл. 253–256 °С. ИК спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 3509, 3417, 3398, 3335 (ОН), 3282 (NH), 1650, 1615, 1511 (Ar), 1225, 1169. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.73 (с, 3 H, C(4)CH<sub>3</sub>), 2.60 (д, 1 H, C(5)H, J = 10.5),



3.78 (уш.с, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.25 (д, 1 H, C(6)H, *J* = 10.5), 6.16 (м, 2 H, C(3',5')H), 6.36 (уш.с, 1 H, N(1)H), 6.57 (уш.с, 1 H, N(3)H), 6.97 (д, 1 H, C(6')H, *J* = 8.6), 7.12 - 7.27(м, 5 H, Ph), 8.77 (уш.с, 1 H, CONH), 9.09 (уш.с, 2 H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, δ, м.д.): 27.68, 53.89, 55.10, 57.87, 103.74, 105.19, 120.42, 126.87, 127.67, 127.90 (2 C), 129.28 (2 C), 141.83, 155.89, 156.16, 157.13, 167.84. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 356[M]<sup>+</sup>(4), 324 [M-NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (25), 309 (32), 189 (24), 187(100), 177(60), 148 (55), 136 (16), 132 (59), 106 (38), 104 (61), 91 (14), 77 (64). Найдено (%): C, 60.29; H, 5.63; N, 15.67. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено (%): C, 60.66; H, 5.66; N, 15.72.

**(4R\*,5S\*,6R\*)-4-(2,4-Дигидроксифенил)-4-метил-2-оксо-6-(4-хлорфенил)гексагидропиримидин-5-карбогидразид (3b).** Выход 384 мг (98%), т.пл. 297–300 °С. ИК спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 3418, 3330 (OH), 3245 (NH), 1671 1662, 1638, 1519 (Ar), 1234, 1172, 1132. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 1.74 (с, 3 H, C(4)Me), 2.54 (д, 1 H, C(5)H, *J* = 10.7), 3.82 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>), 4.23 (д, 1 H, C(6)H, *J* = 10.7), 6.16 (м, 2 H, C(3',5')H), 6.50 (с, 1 H, N(1)H), 6.65 (с, 1 H, N(3)H), 6.93 (д, 1 H, C(6')H, *J* = 8.7), 7.19 (д, 2 H, C(2'',6'')H, *J* = 8.3), 7.30 (д, 2 H, C(3'',5'')H, *J* = 8.3), 8.79 (с, 1 H, CONH), 8.99 (уш.с, 1 H, OH), 9.12 (уш.с, 1 H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, δ, м.д.): 25.49, 53.32, 55.07, 57.87, 103.73, 105.21, 120.29, 127.79 (2 C), 129.28, 129.81 (2 C), 131.69, 140.58, 155.28, 156.13, 157.16, 167.61. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 358 [M-NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (7), 223 (16), 221 (35), 177 (55), 166 (28), 148 (51), 138 (34), 111 (24), 102 (28), 91 (25), 77 (50). Найдено (%): C, 55.18; H, 4.87; N, 14.29. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено (%): C, 55.32; H, 4.90; N, 14.34.

**(4R\*,5S\*,6R\*)-4-(2,4-Дигидроксифенил)-4-метил-6-(4-метокси-фенил)-2-оксогексагидропиримидин-5-карбогидразид (3c).** Выход 357 мг (92%), т.пл. 252–254 °С. ИК спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 3392, 3312 (OH), 3216 (NH), 1662, 1622, 1511 (Ar), 1249, 1175. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 1.73 (с, 3 H, C(4)Me), 2.54 (д, 1 H, C(5)H, *J* = 10.0), 3.70 (с, 3 H, C(4'')OCH<sub>3</sub>), 3.78 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>), 4.19 (д, 1 H, C(6)H, *J* = 10.0), 6.12-6.19 (м, 2 H, C(3',5')H), 6.27 (уш.с, 1 H, N(1)H), 6.55 (уш.с, 1 H, N(3)H), 6.79 (д, 1 H, C(6')H, *J* = 8.5), 6.95 (д, 2 H, C(2'',6'')H, *J* = 8.5), 7.09 (д, 2 H, C(3'',5'')H, *J* = 8.5), 8.76 (уш.с, 1 H, CONH), протоны двух OH-групп не наблюдаются из-за быстрого дейтерообмена. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, δ, м.д.): 25.51, 53.23, 54.98, 55.16, 57.86, 103.74, 105.18, 113.21 (2 C), 120.47, 128.96 (2 C), 129.33, 133.46, 155.37, 156.18, 157.13, 158.38, 167.92. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 354 [M-NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (60), 217 (64), 204 (19), 177 (38), 162 (27), 148 (28), 135 (51), 121 (18), 110 (15). Найдено (%): C, 58.91; H, 5.71; N, 14.44. C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено (%): C, 59.06; H, 5.74; N, 14.50.

**(4R\*,5S\*,6R\*)-4-(2,4-Дигидроксифенил)-4-метил-6-(3-нитрофенил)-2-оксогексагидропиримидин-5-карбогидразид (3d).** Выход 350 мг (98%), т.пл. 205–208 °С. ИК спектр, ν/см<sup>-1</sup>: 3452, 3329 (OH), 3237 (NH), 1669, 1639, 1527 (Ar), 1220, 1134. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, δ, м.д., *J*/Гц): 1.75 (с, 3 H, C(4)Me), 2.61 (д, 1 H, C(5)H, *J* = 11.0), 3.80 (уш.с, 2 H, NH<sub>2</sub>), 4.36 (д, 1 H, C(6)H, *J* = 11.0), 6.13 - 6.22 (м, 2 H, C(3',5')H), 6.67 (с, 1 H, N(1)H), 6.73 (с, 1 H, N(3)H), 6.90 (д, 1 H, C(6')H, *J* = 8.3), 7.55 (тр, 1 H, C(5'')H, *J* = 8.4), 7.64 (д, 1 H, C(6'')H, *J* = 8.4), 8.02 (д, 1 H, C(2'')H, *J* = 1.5), 8.09 (дд, 1 H, C(4'')H, *J* = 1.5, 8.3), 8.80 (с, 1 H, CONH), 9.15 (уш.с, 1 H, OH), протоны одной OH-группы не наблюдаются из-за быстрого дейтерообмена. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, δ, м.д.): 25.48, 53.51, 55.16, 57.95, 105.27, 110.63,



120.08, 122.37, 122.58, 129.26, 129.41, 135.06, 143.86, 147.35, 155.27, 156.16, 157.26, 167.36. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 369 [ $M-NH_2-NH_2$ ]<sup>+</sup> (1), 352 (11), 221 (100), 177 (75), 148 (42), 140 (23), 111 (14), 77 (16). Найдено (%): С, 53.67; Н, 4.75; N, 17.40.  $C_{18}H_{19}N_5O_6$ . Вычислено (%): С, 53.86; Н, 4.77; N, 17.45.

**(4R\*,5S\*,6R\*)-4-(4-Гидрокси-2-метоксифенил)-4-метил-6-(3-нитрофенил)-2-оксогексагидропиримидин-5-карбогидразид (3e)**. Выход 145 мг (70%), т.пл. 260–262 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.77 (с, 3 H, C(4)Me), 2.68 (д, 1 H, C(5)H, J = 11.0), 3.70 (с, 2 H, NH<sub>2</sub>), 4.38 (д, 1 H, C(6)H, J = 11.0), 6.29 (д, 1 H, C(3')H, J = 2.5), 6.37 (дд, 1 H, C(5')H, J = 8.7, 2.5), 6.67 (с, 1 H, N(1)H), 6.75 (с, 1 H, N(3)H), 7.08 (д, 1 H, C(6')H, J = 8.7), 7.55 (тр, 1 H, C(5'')H, J = 7.9), 7.64 (д, 1 H, C(6'')H, J = 7.7), 8.03 (д, 1 H, C(2'')H, J = 2.3), 8.09 (дд, 1 H, C(4'')H, J = 2.3, 8.2), 8.86 (с, 1 H, CONH), 9.21 (с, 1 H, OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, δ, м.д.): 27.46, 53.54, 54.82, 55.08, 57.93, 102.35, 103.38, 121.88, 122.43, 122.59, 129.42, 129.47, 135.07, 143.77, 147.36, 155.25, 156.31, 159.19, 167.25. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 383 [ $M-NH_2-NH_2$ ]<sup>+</sup> (13), 232 (100), 191(33), 177 (37), 166 (21), 150 (19), 147 (18), 105 (14), 102 (18), 77 (13). Найдено (%): С, 54.78; Н, 5.18; N, 16.78.  $C_{19}H_{21}N_5O_6$ . Вычислено (%): С, 54.94; Н, 5.10; N, 16.86.

#### Список источников

1. **Le Goff G., Ouazzani J.** Natural hydrazine-containing compounds: Biosynthesis, isolation, biological activities and synthesis // *Bioorg. Med. Chem.* 2014. Vol. 22, no. 23. P. 6529–6544. DOI: 10.1016/j.bmc.2014.10.011. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096808961400724X>
2. **Taguchi A., Nishiguchi S., Shiozuka M., Nomoto T., Ina M., Nojima S., Matsuda R., Nonomura Y., Kiso Y., Yamazaki Y., Yakushiji F., Hayashi Y.** Negamycin analogue with readthrough-promoting activity as a potential drug candidate for Duchenne muscular dystrophy // *ACS Med. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3, no. 2. P. 118–122. DOI: 10.1021/ml200245t. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ml200245t>
3. **Bordoloi M., Kotoky R., Mahanta J.J., Sarma T.C., Kanjilal P.B.** Anti-genotoxic hydrazide from *Crinum defixum* // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. Vol. 44, no. 6. P. 2754–2757. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.09.041. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523408004601>
4. **Liu J.T., Yu J.C., Jiang H.M., Zhang L.Y., Zhao X.J., Fan S.D.** Crystal structure and properties of the carboxylic acid derivatives of *Schizonpeta mulifida* // *Chin. J. Chem.* 2008. Vol. 26, no. 6. P. 1129–1132. DOI: 10.1002/cjoc.200890201. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjoc.200890201>
5. **Masunari A., Tavares L.C.** A new class of nifuroxazide analogues: synthesis of 5-nitrothiophene derivatives with antimicrobial activity against multidrug-resistant *Staphylococcus aureus* // *Bioorg. Med. Chem.* 2007. Vol. 15, no. 12. P. 4229–4236. DOI: 10.1016/j.bmc.2007.03.068. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0968089607002684>
6. **Loncle C., Brunel J.M., Vidal N., Dherbomez M., Letourneux Y.** Synthesis and antifungal activity of cholesterol-hydrazone derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* 2004. Vol. 39, no. 12. P. 1067–1071. DOI: 10.1016/j.ejmech.2004.07.005. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523404001564>
7. **Tapanyigit O., Demirkol O., Güler E., Erşatır M., Çam M.E., Giray E.S.** Synthesis and investigation of anti-inflammatory and anticonvulsant activities of novel coumarin-diacylated hydrazide derivatives // *Arab. J. Chem.* 2020. Vol. 13, no. 12. P. 9105–9117. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.10.034. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535220304408>
8. **Andrews B., Komathi K., Mohan S.** Synthesis and comparing the antibacterial activities of pyrimidine derivatives // *J. Chem. Sci.* 2017. Vol. 129, no. 3. P. 335–341. DOI: 10.1007/s12039-017-1228-z. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12039-017-1228-z>



9. **Shcherbakov K.V., Burgart Y.V., Saloutin V.I.** Transformations of 3-(1-aminoethylidene)-5,6,7,8-tetrafluorobenzopyran-2,4-dione with hydrazines // *Heterocycles*. 2009. Vol. 78, no. 2. P. 347–356. DOI: 10.3987/COM-08-11495.
10. **Yatcherla S.R., Islam A., Dussa N., Bollikolla H.B.** Synthesis, characterization and antibacterial activity of some new 3-(3-(trifluoromethyl)-phenyl)-3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-propanehydrazones // *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* 2015. Vol. 54B, no. 9. P. 1162–1167. URL: <https://nopr.niscpr.res.in/handle/-123456789/32270>
11. **Dang-I A.Y., Huang T., Mehwish N., Dou X., Yang L., Mukwaya V., Xing C., Lin S., Feng C.-L.** Antimicrobial Activity with Enhanced Mechanical Properties in Phenylalanine-Based Chiral Coassembled Hydrogels: The Influence of Pyridine Hydrazone Derivatives // *ACS Appl. Bio Mater.* 2020. Vol. 3, no. 4. P. 2295–2304. DOI: 10.1021/acsabm.0c00075. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsabm.0c00075>
12. **Ergenc N., Günay N.S., Demirdamar R.** Synthesis and antidepressant evaluation of new 3-phenyl-5-sulfonamidoindole derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* 1998. Vol. 33, no. 2. P. 143–148. DOI: 10.1016/S0223-5234(98)80039-1. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523498800391>
13. **Macedo D., Filho A.J.M.C., Soares de Sousa C.N., Quevedo J., Barichello T., Junior H.V.N., Freitas de Lucena D.** Antidepressants, antimicrobials or both? Gut microbiota dysbiosis in depression and possible implications of the antimicrobial effects of antidepressant drugs for antidepressant effectiveness // *J. Affective Disord.* 2017. Vol. 208. P. 22–32. DOI: 10.1016/j.jad.2016.09.012. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165032716308813>
14. **Verma G., Marella A., Shaquiquzzaman M., Akhtar M., Ali M.R., Alam M.M.** A review exploring biological activities of hydrazones // *J. Pharm. Bioall. Sci.* 2014. Vol. 6, no. 2. P. 69–80. DOI: 10.4103/0975-7406.129170. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24741273>
15. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства. 6-е изд., перераб и доп. М.: Новая волна, 2019. 1216 с.
16. **Atta A., Fahmy S., Rizk O., Sriram D., Mahran M.A., Labouta I.M.** Structure-based design of some isonicotinic acid hydrazone analogues as potential antitubercular agents // *Bioorg. Chem.* 2018. Vol. 80. P. 721–732. DOI: 10.1016/j.bioorg.2018.07.028. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045206818305686>
17. **Villamizar-Mogotocoro A.F., Vargas-Méndez L.Y., Kouznetsov V.V.** Pyridine and quinoline molecules as crucial protagonists in the never-stopping discovery of new agents against tuberculosis // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2020. Vol. 51, no. 5. P. 1130–1164. DOI: 10.1016/j.ejps.2020.105374. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0928098720301639>
18. **Torosyan S.A., Nuriakhmetova Z.F., Gimalova F.A., Egorov V.A., Miftakhov M.S.** 4H-Thieno[3,2-b]pyrrole-5-carbohydrazides and Their Derivatives // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. Vol. 56, no. 9. P. 1545–1549. DOI: 10.1134/S1070428020090079. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428020090079>
19. **Bijev A.** New heterocyclic hydrazones in the search for antitubercular agents: Synthesis and in vitro evaluations // *Lett. Drug. Des. Discov.* 2006. Vol. 3, no. 7. P. 506–512. DOI: 10.2174/157018006778194790. URL: <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/lddd/2006/00000003/00000007/art00010>
20. **Paprocka R., Wiese-Szadkowska M., Helmin-Basa A., Mazur L., Kutkowska J., Michalkiewicz J., Modzelewska-Banachiewicz B., Pazderski L.** Synthesis and evaluation of new amidrazone-derived hydrazides as a potential anti-inflammatory agents // *Monatsh. Chem.* 2018. Vol. 149, no. 8. P. 1493–1500. DOI: 10.1007/s00706-018-2197-8. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00706-018-2197-8>
21. **Todeschini A.R., de Miranda A.L.P., da Silva K.C.M., Parrini S.C., Barreiro E.J.** Synthesis and evaluation of analgesic, anti-inflammatory and antiplatelet properties of new 2-pyridylarylhydrazone derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* 1998. Vol. 33, no. 3. P. 189–199. DOI: 10.1016/S0223-5234(98)80008-1. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523498800081>
22. **Khodov I.A., Efimov S.V., Klochkov V.V., Alper G.A., Batista de Carvalho L.A.E.** Determination of preferred conformations of ibuprofen in chloroform by 2D NOE spectroscopy // *Eur. J. Pharm. Sci.* 2014. Vol. 65. P. 65–73. DOI: 10.1016/j.ejps.2014.08.005. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0928098714003145>
23. **Checker R., Sharma D., Sandur S.K., Subrahmanyam G., Krishnan S., Poduval T.B., Sainis K.B.** Plumbagin inhibits proliferative and inflammatory responses of T cells independent of ROS generation but by modulating



- intracellular thiols // *J. Cell. Biochem.* 2010. Vol. 110, no. 5. P. 1082–1093. DOI: 10.1002/jcb.22620. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jcb.22620>
24. **Hruskova K., Potuckova E., Hergeselova T., Liptakova L., Haskova P., Mingas P., Kovarikova P., Simunek T., Vavrova K.** Aroylhydrazone iron chelators: Tuning antioxidant and antiproliferative properties by hydrazide modifications // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 120. P. 97–110. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.05.015. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523416303944>
25. **Taguchi A., Hamada K., Kotake M., Shiozuka M., Nakaminami H., Pillaiyar T., Takayama K., Yakushiji F., Noguchi N., Usui T., Matsuda R., Hayashi Y.** Discovery of natural products possessing selective eukaryotic readthrough activity: 3-epi-deoxynegamycin and its leucine adduct // *Chem. Med. Chem.* 2014. Vol. 9, no. 10. P. 2233–2237. DOI: 10.1002/cmdc.201402208. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cmdc.201402208>
26. **Roupas P., Keogh J., Noakes M., Margetts C., Taylor P.** Mushrooms and agaritine: A mini-review // *J. Funct. Foods.* 2010. Vol. 2, no. 2. P. 91–98. DOI: 10.1016/j.jff.2010.04.003. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1756464610000241>
27. **Uryadova A.M., Makarova E.S., Filimonov, S.I.** Diastereoselective synthesis of chromeno[4,3-*d*]pyrimidines // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step.* 2023. Vol. 4, no. 2. P. 66–71. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-2>
28. **Makarova E.S., Kabanova M.V., Danilova A.S., Filimonov S. I., Smirnova E. A., Shetnev A. A.** Synthesis and properties of substituted 2-thioxohexahydropyrimidine-5-carbohydrazides // *Russ. Chem. Bull.* 2021. Vol. 70, no. 7. P. 1377–1382. DOI: 10.1007/s11172-021-3226-z. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-021-3226-z>
29. **Makarova E.S., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Shetnev A.A., Suponitsky K.Yu.** Synthesis of substituted hexahydro-2*H*-chromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2,5-diones and their modification at the hydroxy group // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71, no. 5. P. 1034–1042. DOI: 10.1007/s11172-022-3505-3. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-022-3505-3/>

Поступила в редакцию 04.03.2024

Одобрена после рецензирования 12.03.2024

Принята к опубликованию 14.03.2024



## СОРБЦИЯ ИОНОВ $\text{Cu(II)}$ И $\text{Fe(II)}$ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ

Т. Е. Никифорова, Д. А. Вокурова

Татьяна Евгеньевна Никифорова, д-р хим. наук, доцент; Дарья Андреевна Вокурова, аспирант Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, [tatianaenik@mail.ru](mailto:tatianaenik@mail.ru); [fresh-limon@mail.ru](mailto:fresh-limon@mail.ru)

**Ключевые слова:** хлопковая целлюлоза, модифицирование, диэтилентриамин, сорбция, ионы  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$

**Аннотация.** Разработан новый эффективный сорбент на основе хлопковой целлюлозы в результате ее химического модифицирования. Процесс модифицирования состоит из двух стадий, включающих последовательную обработку целлюлозы эпихлоргидрином и диэтилентриамином. Для полученного сорбента приведены оптимальные условия модифицирования, позволяющие достичь наиболее высоких значений сорбционной емкости при извлечении ионов железа(II) и меди(II) из водных растворов. Были исследованы кинетика и равновесие сорбции ионов тяжелых металлов в системе «целлюлозный сорбент – водный раствор сульфата металла» для исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы. Обработка результатов кинетического эксперимента свидетельствует, что наиболее корректно кинетика сорбции ионов металлов описывается в рамках модели кинетики псевдо-второго порядка. Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов наглядно свидетельствуют о росте сорбционной емкости модифицированного сорбента по сравнению с исходным. Обработка экспериментальных изотерм в рамках модели Ленгмюра позволила определить величины максимальной сорбционной емкости ( $A_{\infty}$ ) исходной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$ . Было обнаружено, что  $A_{\infty}$  модифицированного сорбента примерно в 3 раза превышает предельную сорбционную емкость нативной хлопковой целлюлозы по отношению к ионам железа(II) и меди(II). Сравнение ИК-спектров образцов исходной целлюлозы и целлюлозы, обработанной диэтилентриамином, свидетельствует о произошедших в ходе химического модифицирования изменениях. Представлены СЭМ-изображения, отражающие изменения структуры поверхности модифицированного сорбента по сравнению с исходным.

### Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А. Сорбция ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$  хлопковой целлюлозой, модифицированной диэтилентриамином // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 48-57  
URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>





## Введение

В последние годы загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов становятся одной из главных проблем во всем мире [1]. Их накоплению в окружающей среде способствует развитие промышленности, транспорта, сельского хозяйства, рост городов [2]. Определенный вклад в процесс загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами вносят естественные источники, такие как вулканическая деятельность, выветривание горных пород и др. [3]. Эти виды загрязнителей стабильны по своей природе, не поддаются биологическому разложению и с воздушными и водными потоками способны переноситься на большие расстояния [4].

Загрязнение окружающей среды ионами тяжелых металлов может оказать негативное влияние на свойства почв, поскольку блокируют синтез ферментов почвенными микроорганизмами, растениями, животными и нарушают процессы превращений азота и разложения органических веществ. Ряд тяжелых металлов (хром, медь, ртуть, никель, кадмий, свинец, цинк, кобальт и др.) часто встречаются в водоемах и даже в следовых количествах могут оказать вредное воздействие на обитателей водных экосистем и человека вследствие их биоаккумуляции [5].

Многие тяжелые металлы, такие как свинец, ртуть, кадмий, а также цинк, медь, железо и др., оказывают токсичное действие на организм человека и животных, поражают различные органы и системы [6]. Они включаются в пищевые цепи, в результате чего могут поступать в организм человека в высоких концентрациях. Следовательно, защита водных объектов и почвы от загрязнения тяжелыми металлами непосредственно связана с защитой здоровья человека. Поэтому решению задачи очистки воды уделяется большое внимание.

Для удаления ионов тяжелых металлов из загрязненной воды применяют множество различных методов, таких как фильтрация, ионный обмен, электрохимическая очистка, химическое осаждение, мембранная фильтрация, обратный осмос и процессы адсорбции [7]. Многие из этих методов дороги, требуют специального оборудования и не эффективны при низких концентрациях металлов. Это способствует развитию сорбционного метода, основанного на использовании в качестве сорбентов таких материалов как глины, цеолиты, ионообменные смолы, активированный уголь, силикагель, активированный оксид алюминия и др. [8-10]. Кроме того, ведется поиск более дешевых, экологически чистых и эффективных адсорбирующих материалов на основе отходов или побочных продуктов агропромышленного комплекса, содержащих целлюлозную и белковую составляющие [11-13]. Для повышения их эффективности сорбенты на основе целлюлозы [14-15], льняного волокна [16], хитозана [17] кератина шерсти [18] и др. модифицируют различными способами.



Целью данной работы является разработка сорбента на основе хлопковой целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, обладающего высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

### Основная часть

В качестве сорбента была использована хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595-79), которую предварительно выдерживали в растворе NaOH (pH = 8–10) в течение 60 мин и тщательно отжимали. Модифицирование хлопковой целлюлозы проводили путем ее последовательной обработки эпихлоргидрином при 50–70 °С в течение 0,5-1 ч с последующим фильтрованием, и диэтилентриамином при температуре 30–50 °С в течение 1-2 ч при непрерывном перемешивании. Полученный продукт промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и высушивали до постоянного веса.

**Кинетика и равновесие сорбции.** Исследование кинетики сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) проводили методом ограниченного объема раствора в статических условиях при перемешивании [19] с начальной концентрацией катионов металлов ( $C_0$ )  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В ходе эксперимента раствор отделяли от сорбента фильтрованием через определенные промежутки времени и определяли в нем текущую концентрацию катионов металлов ( $C_t$ ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии (прибор 210 VGP).

Степень извлечения ионов металлов  $\alpha$  (%) находили по формуле

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100. \quad (1)$$

При снятии изотерм сорбции навески сорбентов массой 0,1 г помещали в серию пробирок и заливали их 10 мл водного раствора сульфатов Cu(II) и Fe(II) с концентрациями от  $1,5 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л и выдерживали при перемешивании до достижения равновесия. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию катионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии (прибор 210VGP).

Равновесную сорбционную емкость  $A$  (моль/кг) определяли по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V, \quad (2)$$

где  $C$  – равновесная концентрация ионов металла, моль/л;  $m$  – масса навески сорбента, г;  $V$  – объем раствора, л.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных экспериментов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из двух параллельных опытов [20]. Погрешность эксперимента не превышала 10%.



## Обсуждение результатов

Схема модифицирования хлопковой целлюлозы путем ее последовательной обработки эпихлоргидрином и диэтилентриамином представлена на рис. 1.

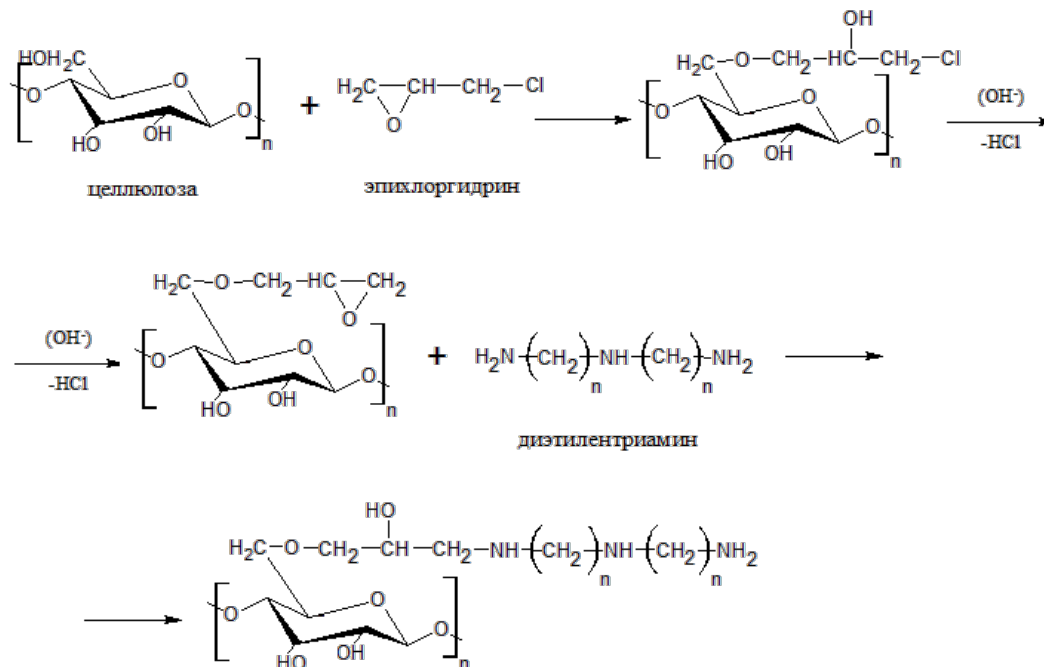


Рис. 1. Модифицирование хлопковой целлюлозы

Время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «целлюлозный сорбент – водный раствор сульфата металла» было определено из кинетического эксперимента по извлечению ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{II})$  исходным и модифицированным сорбентом. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Согласно полученным данным, время достижения сорбционного равновесия при использовании нативной и модифицированной хлопковой целлюлозы составляет 20 минут. Следует отметить, что степень извлечения ионов меди несколько выше, чем ионов железа для обоих образцов сорбентов. При этом степень извлечения катионов металлов заметно выше для образца модифицированной целлюлозы, по сравнению с исходной.

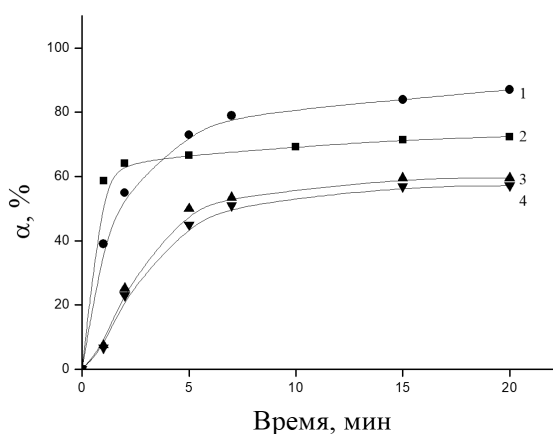


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (1, 3) и  $\text{Fe}^{2+}$  (2, 4) из водных растворов исходной (3, 4) и модифицированной диэтилентриамином (1, 2) хлопковой целлюлозой



Определение порядка реакции было выполнено с использованием при обработке экспериментальных данных кинетических моделей псевдо-первого (3) и псевдо-второго (4) порядков:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}), \quad (3)$$

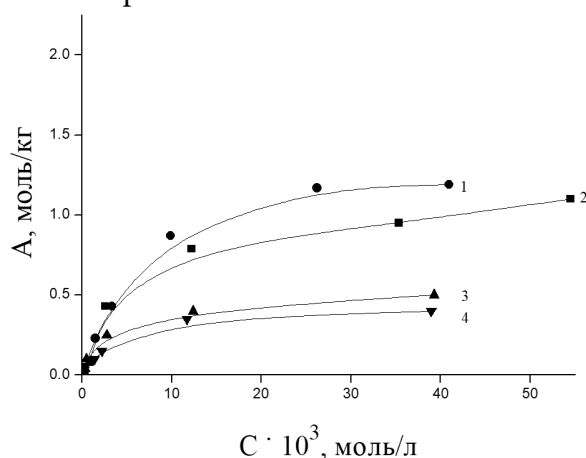
$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}}. \quad (4)$$

В таблице 1 представлены результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) исходной и модифицированной целлюлозой в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Более высокие коэффициенты корреляции (0,99) были получены при обработке экспериментальных данных с использованием модели кинетического псевдо-второго порядка.

**Таблица 1.** Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) исходной и модифицированной целлюлозой в рамках моделей химической кинетики

Ион металла	Равновесное значение сорбции	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	$q_e$ , мг/г	$q_e$ , мг/г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e$ , мг/г	$k_2$ , г/мг мин	$R^2$
Немодифицированная целлюлоза							
Cu(II)	0,55	0,46	0,18	0,80	0,64	0,29	0,99
Fe(II)	0,53	0,49	0,18	0,89	0,62	0,23	0,99
Целлюлоза, модифицированная диэтилентриамином							
Cu(II)	0,83	0,67	0,28	0,98	0,85	1,15	0,99
Fe(II)	0,74	0,62	0,24	0,97	0,78	1,10	0,99

Для определения предельной сорбционной емкости нативной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, были получены изотермы сорбции ионов Cu(II), Fe(II) из водных растворов их сульфатов. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Изотермы сорбции Cu<sup>2+</sup> (1, 3) и Fe<sup>2+</sup> (2, 4) из водных растворов исходной (3, 4) и модифицированной диэтилентриамином (1, 2) хлопковой целлюлозой



Для обработки экспериментальных данных использовали уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (5)$$

где  $A_{\infty}$  – предельная, или максимальная, сорбционная емкость сорбента по данному металлу, моль/кг;  $K$  – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

Линеаризация изотерм сорбции согласно уравнению

$$\frac{C_e}{A} = \frac{C_e}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \quad (6)$$

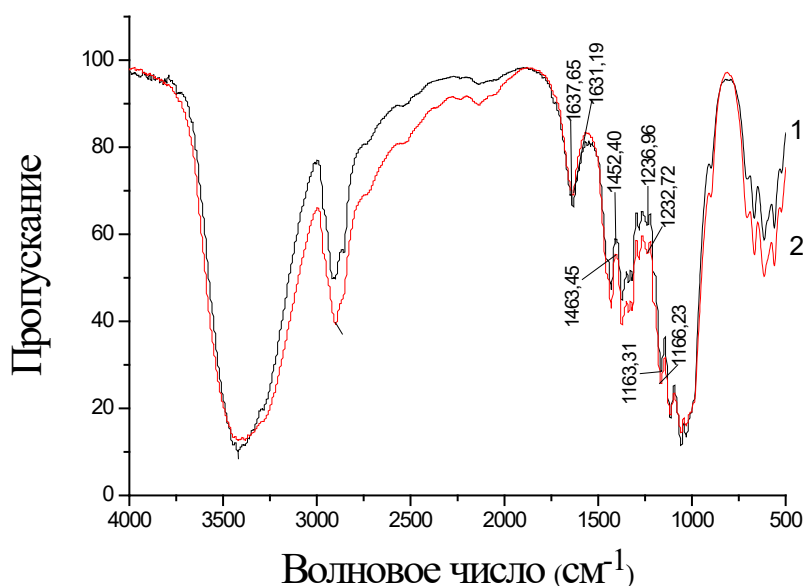
позволила графически определить величины  $A_{\infty}$  и  $K$  в уравнении Ленгмюра из опытных данных по распределению исследуемого сорбата в гетерофазной системе «водный раствор – целлюлозный сорбент». Результаты, полученные при обработке изотерм сорбции ионов тяжелых металлов исходной и модифицированной целлюлозой по модели Ленгмюра, представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой по модели Ленгмюра

Катион металла	$K$ , л/моль	$1/A_{\infty}$	Коэффициент корреляции	$A_{\infty}$ , моль/кг
Немодифицированная целлюлоза				
Cu(II)	909,1	$2,0 \pm 0,02$	0,99	0,50
Fe(II)	961,5	$2,5 \pm 0,02$	0,99	0,40
Целлюлоза, модифицированная диэтилентриамином				
Cu(II)	327,3	$0,69 \pm 0,03$	0,99	1,44
Fe(II)	415,1	$0,77 \pm 0,05$	0,98	1,29

Экспериментальные данные по сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) исходной и модифицированной хлопковой целлюлозой хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра. Как следует из данных, представленных на рис. 3 и в таблице 2, предельная сорбционная емкость ( $A_{\infty}$ ) хлопковой целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, примерно в три раза превосходит  $A_{\infty}$  исходной целлюлозы по ионам Cu(II) и Fe(II). Полученные значения  $A_{\infty}$  модифицированной целлюлозы (примерно 1,4 и 1,3 моль/кг при сорбции ионов Cu(II) и Fe(II), соответственно) свидетельствуют о хорошей связывающей способности полученного сорбента по отношению к этим металлам.

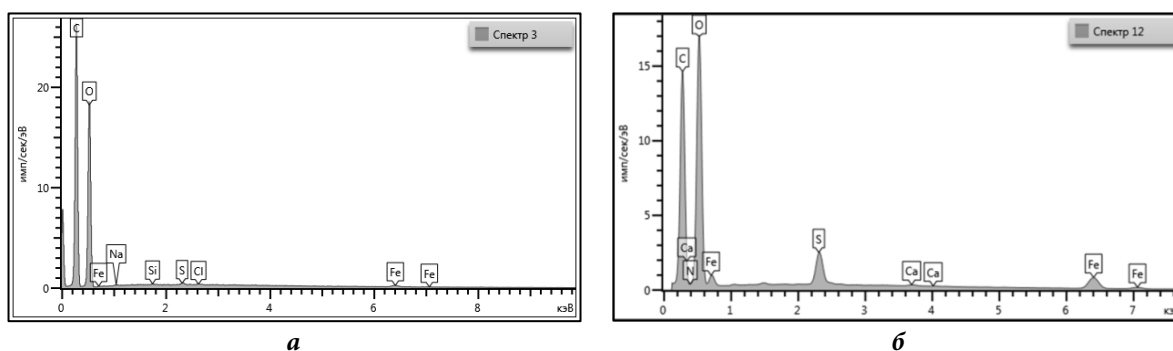
**Исследование сорбентов методами ИК-спектроскопии, ЕДС и СЭМ.** Наблюдаемый рост предельной сорбционной емкости модифицированной хлопковой целлюлозы по сравнению с  $A_{\infty}$  исходной целлюлозы объясняется появлением в результате модификации сорбента новых функциональных групп, связывающих ионы исследуемых тяжелых металлов. Для их обнаружения были получены ИК-спектры образцов исходного и модифицированного сорбентов (рис. 4).



**Рис. 4.** ИК-спектры хлопковой целлюлозы: 1 – исходной; 2 – целлюлозы, обработанной диэтилтриэтиламином

При сравнении ИК-спектров исходной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной диэтилтриэтиламином, были выявлены различия в области  $1650\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  и  $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , где проявляются соответственно деформационные колебания связи N–H в аминах и амидах и валентные колебания связи C–N в аминах. Как видно (см. рис. 4), наиболее существенные изменения в результате модифицирования связаны со сдвигом полосы в спектре исходного сорбента при  $1452\text{ см}^{-1}$  в положение  $1463\text{ см}^{-1}$  в спектре целлюлозы, модифицированной диэтилтриэтиламином. Поэтому можно заключить, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера, что проявляется в спектре.

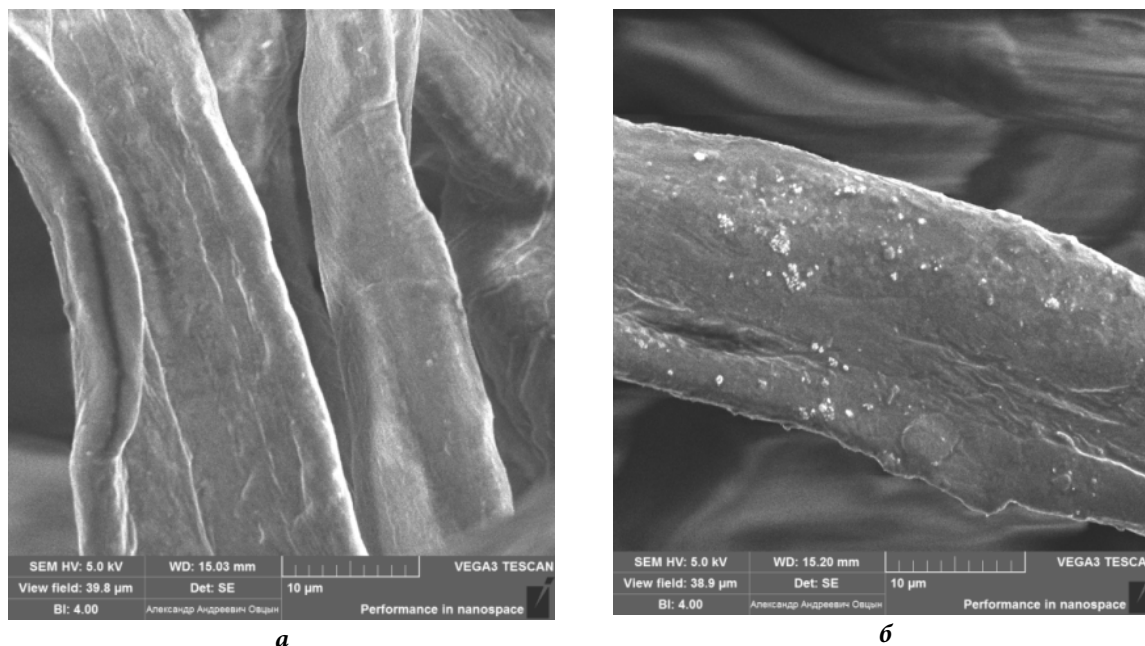
Это также подтверждают результаты анализа элементного состава поверхности сорбентов, выполненного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), которые свидетельствуют о появлении азота в модифицированном образце. На рис. 5 представлен элементный анализ образцов исходного (а) и модифицированного (б) сорбентов после сорбции ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Рис. 5.** Элементный анализ хлопковой целлюлозы после сорбции Fe (II): а – исходная хлопковая целлюлоза; б – хлопковая целлюлоза, модифицированная диэтилтриэтиламином



**Исследование структуры сорбентов методом СЭМ.** СЭМ-изображения исходной хлопковой целлюлозы и модифицированного сорбента на ее основе были сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA3 SBH». Исследование структуры поверхностного слоя образцов методами электронной микроскопии показали, что под воздействием модифицирующего агента изменяется микрорельеф поверхности сорбента (рис. 6). Поверхность целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, по сравнению с исходной хлопковой целлюлозой (см. рис. 6, *a*) становится более шероховатой (см. рис. 6, *б*):



**Рис. 6.** СЭМ-изображения поверхностного слоя сорбента: *a* – исходная хлопковая целлюлоза; *б* – хлопковая целлюлоза, модифицированная диэтилентриамином

Таким образом, микроскопические исследования по методу СЭМ показывают наличие изменений поверхностной структуры модифицированного сорбционного материала на основе хлопковой целлюлозы в результате проведенной модификации.

### Выводы

В результате химического модифицирования хлопковой целлюлозы диэтилентриамином разработан новый сорбент, способный эффективно извлекать ионы  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$  из водных растворов. Исследование сорбции тяжелых металлов указывает на повышение эффективности процесса при использовании данного сорбента по сравнению с исходной целлюлозой. Степень извлечения ионов металлов в кинетическом эксперименте возрастает на 15–20%. Предельная сорбционная емкость хлопковой целлюлозы, модифицированной диэтилентриамином, составляет для ионов меди и железа 1,44 и 1,29 моль/кг соответственно.

Исследование модифицированного сорбента методом ИК-спектроскопии свидетельствует о том, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера. Анализ элементного состава



поверхности сорбентов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) указывает на наличие азота в модифицированном образце. Методом СЭМ установлено, что под воздействием модифицирующего агента изменяется микрорельеф поверхности сорбента по сравнению с исходной хлопковой целлюлозой

### Благодарности

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2024-0004.

### Список источников

1. Syeda H.I., Yaq P.-S. A review on three-dimensional cellulose-based aerogels for the removal of heavy metals from water // *Science of the Total Environment*. 2022. Vol. 807. 150606. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150606>
2. Aldaz B., Figueroa F., Bravo I. Cellulose for the effective decontamination of water pollution // *Rev. Bionatura*. 2020. Vol. 5. P. 1150-1155. URL: <https://doi.org/10.21931/RB/2020.05.02.13>
3. Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S. Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater // *A review Journal of Water Process Engineering*. 2021. Vol. 42. 102148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
4. Mahurpawar, M. Effects of heavy metals on human health // *Ann. Trop. Med. Public Heal.* 2020. Vol. 23. URL: <https://doi.org/10.36295/asro.2020.231125>
5. Humelnicu D., Lazar M.M., Ignat M., Dinu I.A., Dragan E.S., Dinu M.V. Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores // *J. Haz. Mat.* 2020. Vol. 381. 120980. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
6. Beni A.-A., Esmaceli A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review // *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 17. 100503. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
7. Aslam A.A., Hassan S.U., Saeed M.H., Kokab O., Ali Z., Nazir M.S., Siddiqi W., Aslam A.A. Cellulose-based adsorbent materials for water remediation: Harnessing their potential in heavy metals and dyes removal // *Journal of Cleaner Production*. 2023. Vol. 421. 138555. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138555>
8. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Исследование стадий термической обработки гидротермальной кристаллизации при получении гранулированного цеолита NAA из механоактивированного метакаолина // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 3. С. 360-366.
9. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. Синтез гранулированных цеолитов со структурой NAA из каолина // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54, вып. 12. С. 77-80.
10. Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G., Gupta, V.K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018. Vol. 148. P. 702-712. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
11. Nazaripour M., Reshadi M.A.M., Mirbagheri S.A., Nazaripour M., Bazargan A. Research trends of heavy metal removal from aqueous environments // *Journal of Environmental Management*. 2021. Vol. 287. 112322. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112322>
12. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В., Модина Е.А. Сорбция ионов цинка продуктами, содержащими целлюлозную и белковую составляющие // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52, вып. 3. С. 27-31.





13. **Dey P., Mahapatra B.S., Juyal V.K., Pramanick B., Negi M.S., Paul J., Singh S.P.** Flax processing waste – A low-cost, potential biosorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater // *Industrial Crops & Products*. 2021. Vol. 174. 114195. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114195>
14. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Вокурова Д.А.** Сорбция ионов меди (II) в гетерофазной системе «водный раствор – модифицированная целлюлоза» // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66, вып. 12. С. 91-100. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6814.
15. **Nikiforova, T.E. Kozlov V.A., Loginova V.A.** Peculiarities of the adsorption of heavy-metal ions from aqueous media by modified cellulose // *Adsorption Science & Technology*. 2014. Vol. 32, no. 5. P. 389-402.
16. **Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А., Софронов А.Р.** Извлечение ионов меди сорбентом на основе льняного волокна, модифицированного L-аргинином // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 3. С. 17-26. DOI: 10.52957/27821900\_2022\_03\_17. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3>
17. **Anantha R.K., Kota S.** Bio-composites for the sorption of copper from aqueous solution: A comparative study // *Groundwater for Sustainable Development*. 2018. Vol. 7. P. 265–276. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.007>
18. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Сионихина А.Н.** Особенности сорбции ионов меди (II) модифицированным кератином шерсти // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55, № 5. С. 496-506.
19. **Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
20. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.

Поступила в редакцию 30.01.2024

Одобрена после рецензирования 12.02.2024

Принята к опубликованию 12.03.2024



## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОЖИДКОСТНОГО ЭЖЕКЦИОННОГО АППАРАТА С РАЗЛИЧНЫМ ДИАМЕТРОМ ЭЖЕКТОРА

В. К. Леонтьев<sup>1</sup>, К. Н. Будников<sup>1</sup>, И. А. Поткин<sup>1</sup>, Е. Б. Кочеткова<sup>2</sup>

Валерий Константинович Леонтьев, канд. техн. наук, доцент; Кирилл Никитович Будников, студент; Иван Андреевич Поткин, студент; Екатерина Борисовна Кочеткова, аспирант

<sup>1</sup>Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, [leontievvk@ystu.ru](mailto:leontievvk@ystu.ru); [budnikovkn.19@edu.ystu.ru](mailto:budnikovkn.19@edu.ystu.ru); [potkinia.19@edu.ystu.ru](mailto:potkinia.19@edu.ystu.ru)

<sup>2</sup>Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по Ярославской области, Ярославль, Россия, [sra-ekaterina@yandex.ru](mailto:sra-ekaterina@yandex.ru)

**Ключевые слова:**  
газожидкостный эжекторный аппарат, распыливание, диспергирование, «сульфитное число», эффективность

**Аннотация.** В статье приведен анализ конструкций газожидкостных эжекторных аппаратов. Рассмотрены направления создания новых конструкций таких аппаратов. Приведены некоторые области применения аппаратов, использующих процесс распыливания жидкости. Проведены экспериментальные исследования по оценке эффективности газожидкостного эжекторного аппарата. Получены экспериментальные зависимости «сульфитного числа» от перепада давления на форсунке и диаметра эжектора.

### Для цитирования:

Леонтьев В.К., Будников К.Н., Поткин И.А., Кочеткова Е.Б. Оценка эффективности газожидкостного эжекторного аппарата с различным диаметром эжектора // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 58-64. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

### Введение

В химической промышленности и связанных с ней отраслях применяется множество аппаратов различных конструкций для проведения массообменных процессов и химических превращений в системах «жидкость–газ».

Газожидкостный эжекторный аппарат, разработанный в ЯГТУ, обладает рядом технологических и конструктивных преимуществ по сравнению с другими аппаратами для процессов в системе «газ–жидкость» [1].

Ранее были рассмотрены некоторые конструкции наиболее распространенных газожидкостных аппаратов, используемых в промышленности [2]. Отмечено, что одним из надежных способов оценки эффективности газожидкостных считается химический метод, основанный на определении «сульфитного числа».

В газожидкостных аппаратах с эжекторным диспергированием газа используются два важнейших процесса: 1) процесс распыливания (диспергирования) жидкости, 2) процесс смешения газа и жидкости. Для процесса диспергирования применяется



значительное количество распылителей различной конструкции [3]. Наиболее распространенными распылителями являются форсунки. Особое место занимает распыливание для получения крупных капель. Такое распыливание проводят в пищевой промышленности при гранулировании продуктов, в химической промышленности при производстве минеральных удобрений [4-5], в распылительных сушилках, при искусственном дождевании воды в градирнях [6-8].

Большое значение имеет процесс распыливания при химической защите растений агрохимикатами. Для решения конкретной задачи имеется свой оптимальный размер капель, который зависит от множества факторов. Известно, что чем больше одинаково концентрированных и схожих по размеру капель из класса мелкокапельных (50–150 мкм) или среднекапельных (150–300 мкм) попадает в цель, тем меньше требуется пестицидов. Размер капель зависит от диаметра сопла распылителя и давления. Различают следующие виды распыливания: механическое, электрическое, газовое [9-10].

Разработанные в ЯГТУ газожидкостные аппараты с эжекционным диспергированием газа в основном определяются двумя направлениями совершенствования соответствующего процесса химической технологии и делятся на два типа новых конструкций: 1) распылителей (форсунок), 2) смесителей.

В первом случае для интенсификации процесса смешения фаз распылитель выполняется в виде форсунки с завихряющим вкладышем в камере закручивания [11] или в распылитель устанавливается многозаходный шнек [12]. Во втором случае интенсификация процесса смешения фаз в смесителе достигается путем установки каскадного ударно-струйного устройства (например, набора усеченных конусов различных диаметров и углов конусности [13]) или поперечных перегородок в виде системы «диск–кольцо» для усиления эффекта перемешивания контактирующих фаз и увеличения времени их контакта [14].

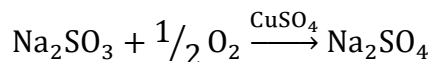
В последнее время газожидкостные эжекционные аппараты используются в качестве аппаратов для получения пены. Пены находят широкое применение во многих отраслях промышленности, в быту, например, при пожаротушении (в том числе емкостей с легко воспламеняющимися жидкостями внутри закрытых помещений подвалов, судов, самолетов и т.д.) и для теплоизоляции. В газожидкостном аппарате для получения пены [15] смеситель (эжектор) выполнен в виде диффузора, внутри которого установлены звездочные рабочие элементы. К конструктивным особенностям смесителя газожидкостного аппарата для получения пены большой кратности [16] относится наличие двух конусов – диффузора и конфузора, внутри которых установлены три трехлопастных пропеллера. Для достижения максимальной кратности пены расстояние форсунки распылителя до пакета сеток должно быть таким, чтобы проекция телесного угла факела распыла раствора практически полностью совпадала с проекцией рабочей поверхности первой сетки пакета [17].

### **Основная часть**

Цель данной работы заключается в экспериментальном определении эффективности классического газожидкостного эжекционного аппарата и оценке влияния на величину эффективности некоторых геометрических и технологических параметров.



Оценка эффективности массопереноса в газожидкостных потоках осуществляется с использованием «сульфитной методики» [18], которая основана на каталитическом окислении сульфита натрия кислородом воздуха:

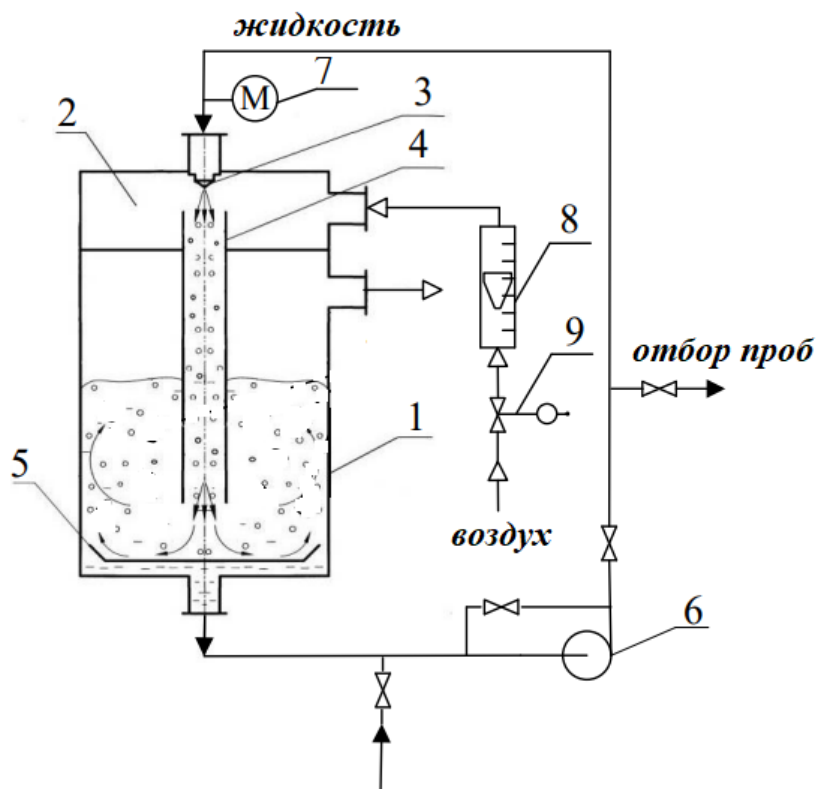


Взаимодействие сульфита натрия с кислородом протекает в диффузионной зоне, где скорость процесса полностью зависит от перехода кислорода из газовой фазы в жидкость. Из-за низкой растворимости кислорода в воде коэффициент массопередачи полностью определяется коэффициентом массоотдачи в жидкой фазе (диффузионной стадией кислорода от поверхности фазового раздела в объем жидкости). Поэтому увеличение скорости окисления сульфита натрия связано с усилением процесса массоотдачи в жидкой фазе.

Для оценки интенсивности растворения газа в газожидкостной реакционной смеси выбрано «сульфитное число»  $K_c$ , которое показывает количество кислорода, поглощенного единицей реакционного объема в единицу времени.

Значения «сульфитных чисел» для разных газожидкостных аппаратов варьируют в широком диапазоне. Например, для реактора с быстроходной механической мешалкой (с частотой вращения около 1700 об/мин)  $K_c = 0,5 \text{ кг O}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ , а для газожидкостных трубчатых турбулентных аппаратов оно значительно выше (от 18 до 21  $\text{кг O}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ ) [19].

Схема экспериментальной установки по определению эффективности газожидкостного эжекционного аппарата представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – корпус аппарата; 2 – эжекционная камера; 3 – форсунка; 4 – эжектор; 5 – диспергатор; 6 – центробежный насос; 7 – манометр; 8 – ротаметр; 9 – регулятор расхода воздуха



Раствор сульфита натрия центробежным насосом 6 под давлением подается в распылитель жидкости 3, распыливается, далее засасывается воздух, поступающий в эжекционную камеру 2. Образовавшаяся газожидкостная смесь походит через эжектор 4, где происходит интенсивный контакт сульфита натрия и воздуха. Затем газожидкостная смесь с большой скоростью ударяется в диспергатор 5. При ударе газожидкостного потока о диспергатор газовые пузырьки дробятся, и смесь распределяется по реакционному объему аппарата, где происходит очередная фаза контакта жидкости и газа.

Порядок проведения экспериментов следующий. Готовился водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с концентрацией 0,4 моль/дм<sup>3</sup>, который заливался в аппарат. Перед началом экспериментов в раствор добавлялся водный раствор катализатора – раствор  $\text{CuSO}_4$ . Эксперименты проводились на аппарате с внутренним диаметром 300 мм, диаметр сопла форсунки составлял 12 мм. Использовались эжекторы диаметром 25, 38 и 58 мм. Во время эксперимента изменялось давление перед форсункой  $p_\phi$ , которое измерялось манометром 7.

Расход жидкости через форсунку определялся по формуле

$$Q_{\text{ж}} = \mu_p \cdot \frac{\pi \cdot d_\phi^2}{4} \sqrt{\frac{2 \cdot p_\phi}{\rho_{\text{ж}}}}, \quad (1)$$

где  $\mu_p$  – коэффициент расхода через форсунку;  $d_\phi$  – диаметр сопла форсунки, м;  $p_\phi$  – давление перед форсункой, Па.

Расход воздуха подбирался таким образом, чтобы коэффициент инжекции, т. е. отношение расхода воздуха к расходу жидкости, составлял 1,3. Расход воздуха устанавливался с помощью регулятора расхода воздуха 9 и измерялся с помощью ротаметра 8.

После пуска насоса и выхода на заданный режим, за время которого жидкость тщательно перемешивалась и выравнивались концентрационные поля в рабочем объеме, с помощью шприца отбирались пробы раствора в стеклянные герметично закрывающиеся колбы емкостью 100 мл. Отбор проб производился через различные промежутки времени, величина которых колебалась от 1 до 12 мин в зависимости от ожидаемой скорости протекания реакции. В течение всего времени проведения эксперимента поддерживался неизменный расход газа. По окончании опыта емкость промывалась горячей водой, затем проводились последующие эксперименты с запланированными значениями режимных и геометрических параметров.

Концентрация  $C$ , моль/дм<sup>3</sup>, каждой пробы раствора определялась йодометрическим методом (обратным титрованием) и вычислялась по формуле [2]

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{N(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2)^{\text{общ}} - N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Na}_2\text{SO}_3)}, \quad (2)$$

где  $N(\text{I}_2)$ ,  $N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – нормальности приготовленных стандартных растворов йода и тиосульфата натрия соответственно, моль/дм<sup>3</sup>;  $V(\text{I}_2)^{\text{общ}}$  – объем избытка йода, см<sup>3</sup>;  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование остатка йода, см<sup>3</sup>;  $V(\text{Na}_2\text{SO}_3)$  – объем взятой на анализ пробы сульфита натрия, см<sup>3</sup>;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_3)$  – искомая концентрация сульфита натрия, моль/дм<sup>3</sup>.



Значения концентраций наносились на график в координатах концентрация–время. Экспериментальная зависимость изменения концентрации сульфитного раствора имеет вид прямой, расположенной под углом  $\alpha$  к оси абсцисс, из которой определялся тангенс угла наклона  $\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$ .

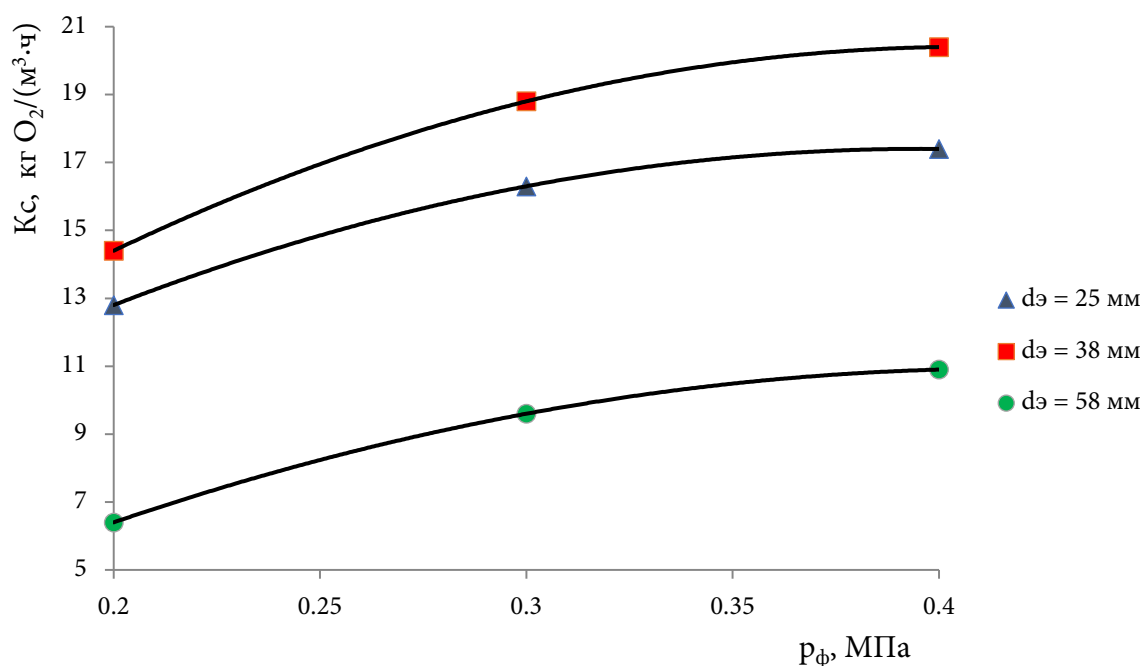
«Сульфитное число»  $K_c$ , кг  $O_2/(m^3 \cdot ч)$ , рассчитывалось согласно выражению

$$K_c = 16 \cdot \frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \quad (3)$$

Экспериментальные данные приведены в табл. 1 и на рис. 2.

**Таблица 1.** Экспериментальные данные по определению эффективности газожидкостного эжекционного аппарата

№ п/п	Диаметр эжектора $d_{э}$ , мм	Давление перед форсункой $p_{ф}$ , МПа	Расход жидкости $Q_{ж}$ , м <sup>3</sup> /ч	Расход воздуха $Q_{в}$ , м <sup>3</sup> /ч	«Сульфитное число» $K_c$ , кг $O_2/(m^3 \cdot ч)$
1	25	0,2	5,9	7,67	12,8
2	25	0,3	7,34	9,54	16,30
3	25	0,4	8,58	11,15	17,4
4	38	0,2	5,9	7,67	14,4
5	38	0,3	7,34	9,54	18,8
6	38	0,4	8,58	11,15	20,4
7	58	0,2	5,9	7,67	6,4
8	58	0,3	7,34	9,54	9,6
9	58	0,4	8,58	11,15	10,9



**Рис. 2.** Зависимость «сульфитного числа» от давления перед форсункой и диаметра эжектора



## Выводы

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Значения величин «сульфитного числа» соизмеримо со значениями «сульфитных чисел» для наиболее эффективных газожидкостных трубчатых турбулентных аппаратов.

2. Максимальный перепад давления на форсунке можно принять в пределах 0,35-0,4 МПа. Дальнейшее увеличение перепада давления не приводит к значительному увеличению «сульфитного числа», но при этом существенно увеличиваются затраты энергии на диспергирование.

3. При небольших значениях диаметра эжектора наблюдается стесненное движение газожидкостного потока в эжекторе, что не способствует получению оптимальной межфазной поверхности контакта фаз. При больших значениях диаметра эжектора в газожидкостном потоке не обеспечивается хороший контакт газа с жидкостью, что приводит к снижению значений «сульфитного числа». Имеется оптимальная величина диаметра эжектора, при котором межфазная поверхность и «сульфитное число» будут максимальными.

4. Теоретические и экспериментальные исследования гидродинамики и массообмена в газожидкостном эжекторном аппарате показали его высокую эффективность, поэтому применение его в различных отраслях промышленности является весьма перспективным.

## Список источников

1. **Леонтьев В.К.** Межфазная поверхность, структура потока и методика расчета аппаратов с эжекторным диспергированием газа: дис. ... канд. техн. наук. Ярославль, 1984. 186 с.
2. **Леонтьев В.К., Коралева О.Н., Гирба Е.А.** Использование газожидкостных аппаратов в промышленности // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып. 2. С. 76-80. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_02\_76. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2021-2-2>
3. **Пажи Д.Г., Галустов В.С.** Основы техники распыливания жидкости. М.: Химия, 1984. 256 с.
4. Патент № 2483048РФ. Способ получения сульфат-нитрата аммония / **Гришаев И.Г., Долгов В.В., Казак В.Г., Пагалешкин Д.А.** Оpubл. 27.05.2013.
5. Патент № 2653019РФ. Способ сушки пульпы фосфорной кислоты в сушильном барабане при производстве минеральных удобрений / **Паникаровских К.С.** Оpubл. 04.05.2018.
6. **Папижук Е.Н., Рустамбеков М.К., Систер В.Г.** Диспергирование жидкости центробежной форсункой с внутренней вставкой со спиральными каналами в режиме образования крупных капель // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2016. № 8. С. 10-14.
7. **Крюкова Е.Н., Систер В.Г., Рустамбеков М.К., Иванникова Е.М.** Влияние поверхностного натяжения на размер капель при диспергировании жидкости центробежной форсункой // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2014. № 12. С. 6-12.
8. **Систер В.Г., Крюкова Е.Н., Рустамбеков М.К.** Исследование работы центробежной форсунки в режиме получения крупных капель // *Естественные и математические науки в современном мире: сб. ст. по матер. VII междунар. науч.-практ. конф.* Новосибирск: СибАК, 2013. URL: <https://sibac.info/conf/naturscience/vii/33245>
9. **Хажметов Л.М., Шекихачев Ю.А., Хажметова А.Л., Канкулова Ф.Х., Тхагапсова А.Р., Мишхожев К.В.** Пневмоакустический распылитель для внесения гербицида в приствольные полосы многолетних насаждений // *АгроЭкоИнфо: Электронный научно-производственный журнал*. 2022. № 2. URL: [http://agroecoinfo.ru/STATYI/2022/2/st\\_230.pdf](http://agroecoinfo.ru/STATYI/2022/2/st_230.pdf)



10. **Самсонов, Ю.В.** Анализ процесса распыливания агрохимикатов при химической защите растений // *Наука и Образование*. 2020. Т. 3, № 4. URL: <http://opusmgau.ru/index.php/see/article/view/2723>
11. Патент № 187523 РФ. Устройство для контакта газа с жидкостью / **Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Соболева Л.М., Марзаева К.А.** Оpubл. 11.03.2019.
12. Патент № 174136 РФ. Аппарат для контакта пара с жидкостью / **Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Игнатъева М.С., Макарецв Д.В.** Оpubл. 03.10.2017.
13. Патент № 187844 РФ. Аппарат для контакта газа с жидкостью / **Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Киселева А.А.** Оpubл. 19.03.2019.
14. Патент № 169750 РФ. Аппарат для контакта газа с жидкостью / **Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Смирнова О.В., Погодина Т.В.** Оpubл. 31.03.2017.
15. Патент № 207087 РФ. Газожидкостный аппарат для получения пены / **Леонтьев В.К., Кораблева О.Н.** Оpubл. 12.10.2021.
16. Патент № 216370 РФ. Газожидкостный аппарат для получения пены / **Кораблева О.Н., Леонтьев А.В.** Оpubл. 31.01.2023.
17. **Воевода С.С.** Влияние конструкции и режима работы пеногенерирующего устройства на процесс образования высокочастотной противопожарной пены // *Пожаровзрывобезопасность*. 2004. Т. 13, № 3. С. 50-52.
18. **Леонтьев В.К., Сугак А.В., Москвичев Ю.А., Шалыгин Е.В., Никифоров П.А.** Повышение эффективности работы газожидкостного реактора под воздействием электромагнитного поля // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2008. Вып. 11. С. 14-16.
19. **Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я.** Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008. 348 с.

*Поступила в редакцию 15.11.2023*

*Одобрена после рецензирования 15.02.2024*

*Принята к опубликованию 12.03.2024*





## КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В СОСТАВЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Д. В. Ситанов, Д. И. Блинов

Дмитрий Вячеславович Ситанов, канд. хим. наук, доцент, Даниил Игоревич Блинов

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, [sitanov@isuct.ru](mailto:sitanov@isuct.ru),  
[daniil.blinov.2002@mail.ru](mailto:daniil.blinov.2002@mail.ru)

---

### Ключевые слова:

металлы, катионы, биологические структуры, диэлектрический барьерный разряд

**Аннотация.** Предложен способ контроля содержания металлов в составе биологических структур, таких как листья растений, образцы тканей животного происхождения, включая кожные покровы человека. В качестве диагностической среды был использован диэлектрический барьерный разряд (ДБР) в воздухе при атмосферном давлении. Показано, что при оптимальном подборе параметров газового разряда он не будет оказывать деструктивного воздействия на ткани биологических структур, а генерация химически активных частиц в плазме будет минимальна. Основную роль при этом играет диэлектрический барьер, отделяющий исследуемый образец от электрода разрядной системы. ДБР возбуждался на частотах, близких к звуковому диапазону (не более 15 кГц), что было обусловлено требованием эмиссии ионной составляющей только из клеток на поверхности исследуемых структур. Выбор такого частотного диапазона возбуждения ДБР диктовался условиями низкого термического действия плазмы атмосферного давления на образцы растительного и животного происхождения.

---

### Для цитирования:

Ситанов Д.В., Блинов Д.И. Контроль содержания металлов в составе биологических структур // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 65-74. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

### Введение

В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция слияния отдельных методологических приемов, методов и исследовательских практик различных научных и технологических центров с целью получения новых результатов в междисциплинарном знании [1]. С другой стороны, в некоторых областях исследований нарабатаны и проверены на практике методы исследований, которые могли бы быть использованы



в смежных областях с целью получения новых оригинальных результатов. Одним из перспективных направлений является плазмохимия и связанные с плазмой технологии. В настоящее время освоенными являются процессы полимеризация в плазме, синтез новых материалов с использованием плазменной стимуляции, модификация состояний поверхностей твердых неорганических материалов и материалов природного происхождения, травление металлов (полупроводников) и ряд других технологий [2-4]. При этом плазма используется не только как источник высокоэнергичных и химически-активных частиц (радикалов и ионов) [5], но и как эффективное средство диагностики [6].

Как показывают исследования, возможности плазмы для диагностических целей весьма разнообразны. Это и зондирование кристаллических структур с целью выявления дефектных образцов, и технологии распыления материалов с целью исследования их элементарного состава. Наибольшее распространение эти технологии нашли в машиностроении, легкой и электронной промышленности. В связи с этим даже появился общепринятый термин, объединяющий все эти технологические подходы – элионная обработка материалов.

С появлением нанотехнологий стали наблюдаться тенденции междисциплинарности в области фундаментальных исследований и в прикладных областях. Технологические приемы, изначально ориентированные только на промышленность, стали проникать в другие сферы, в частности, в сферу здравоохранения и тонкого органического синтеза. Так, например, плазма стала использоваться для целей стерилизации и тонкой очистки различных поверхностей от патогенов, обеззараживания воды и биологических сред от вредных веществ [7, 8]. Достаточно перспективными оказались приемы переноса ионной составляющей жидкого катода в область положительного столба тлеющего разряда, то есть в газовую фазу [9]. При этом определяющее значение стали приобретать гетерогенные процессы на границах раздела фаз [10].

### **Постановка задачи и описание экспериментальной установки**

Важно отметить, что в случае использования ДБР переменный ток будет протекать даже при наличии барьерных структур, в общем случае являющихся не проводящими при использовании постоянного тока. В биологических образцах это могут быть элементы эпителия, клеточных структур, ороговевших образований и т.д. Таким образом, в разрядах, поддерживаемых переменным электрическим полем, остается надежное средство визуализации внутреннего строения клеточных структур в виде характеристического излучения компонентов газового разряда.

При зажигании ДБР при атмосферном давлении должны фиксироваться составляющие воздуха и различные частицы, относящиеся к продуктам деструкции его компонентов. На рис. 1 показан спектр излучения искрового разряда в воздухе.

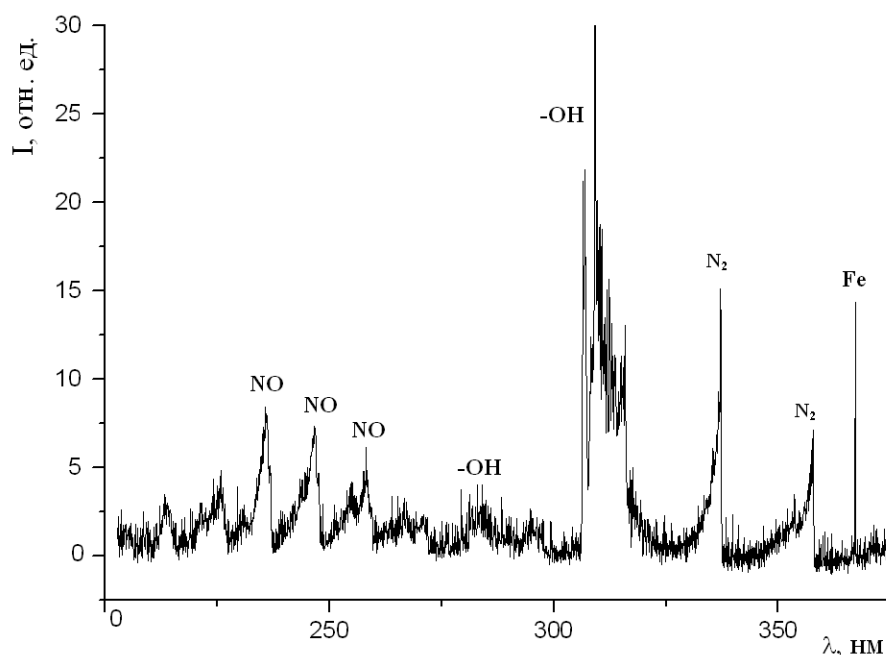
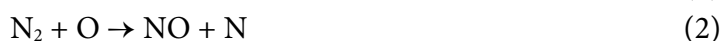


Рис. 1. Спектр излучения искрового разряда в воздухе (спектр получен при помощи промышленного спектрометра высокой разрешающей способности «Avaspec»)

На спектре хорошо видны полосы азота (вторая положительная система) с длинами волн 337 и 357 нм (переход  $C_3\Pi_u \rightarrow V_3\Pi_g$ ), полосы радикала  $-OH$  (переход  $A_2\Sigma \rightarrow X_2\Pi$ ) и полосы  $\gamma$ -системы молекулы  $NO$  (переход  $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ) с длинами волн 236, 247 и 259 нм соответственно. Кислород обычно хорошо диссоциирует в разряде, однако линии атомарного кислорода находятся в красной области спектра, поэтому они не вошли в спектр, показанный на рис. 1. В данной работе анализ излучения компонентов воздуха в разряде не являлся основной задачей. Подобные спектры хорошо изучены и описаны в литературе. Причем наличие в спектре продуктов разложения компонент воздуха существенно зависит от типа разряда и способа его возбуждения. Так в тлеющих разрядах пониженного давления и в ДБР при атмосферном давлении вероятность зафиксировать частицы  $NO$  и радикалы  $-OH$  существенно меньше, что объясняется малыми удельными мощностями, вкладываемыми в разряд, особенно при малых токах разряда и низкой температуре газа. Известно, что основным каналом образования  $NO$  является последовательность реакций с участием компонентов воздуха:



Температура, при которой фиксируется ощутимая концентрация  $NO$ , в среднем составляет 1900 К [11]. Гидроксил радикал образуется в основном при термической диссоциации остаточных паров воды в воздухе:

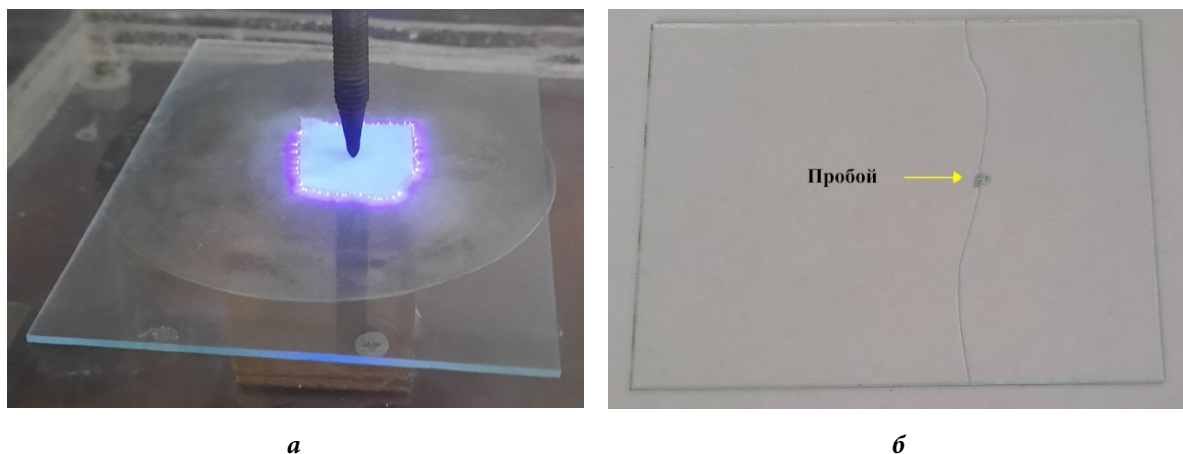


Вероятность протеканий процессов 1-4 существенно возрастает при увеличении тока разряда (увеличении мощности, вкладываемой в разряд) и переходе разряда из тихого диффузионного к искровому. Область перехода от одного типа разряда



к другому не имеет четкой границы, но судить об этом можно по излучению плазмы. При этом в разряде начнут инициироваться процессы 1-4, а продукты плазмохимической деструкции будут фиксироваться спектрально (см. рис. 1). Такой режим горения разряда является для нас неприемлемым, так как может привести к разрушению структуры клеток на поверхности исследуемого материала. Гарантом отсутствия перехода ДБР в искровой являлась надежность диэлектрического барьера. В ходе работы были изучены электрические прочностные характеристики различных материалов, претендующих на роль диэлектрического барьера. При этом анализировались различные материалы: стекло различной толщины, керамические пластины (толщина 0,3 мм), слюда и силиконовые покрытия. Относительно пористые материалы типа бумаги и картона не рассматривались вообще. Нам был нужен барьер, удовлетворяющий следующим требованиям: высокая величина электрической прочности, низкая чувствительность к перегреву и механическим ударам, оптимальная толщина. Немаловажным требованием являлась возможность механической обработки.

Далее приведены результаты неудачной эксплуатации установки с использованием барьеров с низкой надежностью для наших экспериментов. На рис. 2, а показан разряд с образцом тканого материала, расположенном на стеклянном диэлектрическом барьере. На рис. 2, б видно, что барьер был разрушен уже после нескольких сеансов работы.



**Рис. 2.** Эксперименты по изучению роли стекла в качестве барьера для ДБР: а – внешний вид разряда в присутствии тканого материала; б – пробой стекла, барьер дал трещину по всей длине

При определенных условиях стекло можно использовать в качестве диэлектрического барьера, но при долгом горении разряда образовался пробой (см. рис. 2, б), локальный перегрев и стекло разрушалось. Механизм разрушения барьеров всегда был одним и тем же. Сначала образовывался локальный пробой, что приводило к локальному перегреву материала барьера, а затем наблюдалось его разрушение. От толщины барьера будет зависеть эффективность горения разряда. Чем толще барьер, тем более значительная часть мощности источника питания терялась и не могла участвовать в инициализации целевых процессов. В связи с этим для стекла не было найдено оптимального соотношения его толщины и эффективности его использования в качестве барьера.

С целью поиска оптимального варианта диэлектрика были выполнены тестовые эксперименты с силиконовым теплоотводящим ковриком с толщиной 2 мм со следующими характеристиками: плотность  $\rho = 3,1 \text{ г/см}^3$ ; теплопроводность  $\gamma = 16 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ;



электрическая прочность  $\sigma = 10$  кВ/мм. Такой коврик идеально подходил в качестве материала прокладок между мощными транзисторами и радиаторами, но в нашем случае показал отрицательные результаты. Высокие напряженности полей в зоне разряда приводили к его пробое.

Лучшим вариантом оказалась листовая слюда для магнетронов в составе микроволновых печей. В заводском исполнении такие листы выдерживали напряжения на электродах разрядной системы до 20 кВ при варьировании частоты в пределах 1-50 кГц. С большими частотами в рамках данной работы мы пока не работали, что объяснялось отсутствием на данном этапе подходящего высокочастотного высоковольтного генератора.

Для наших экспериментов генератор был изготовлен самостоятельно по классической двухтактной схеме ZVS – драйвера с фиксированной частотой (при необходимости частота могла изменяться в пределах 1-50 кГц за счет внесения незначительных изменений в его конструкцию). Напряжение на выходе генератора могло меняться до 10 кВ, что было с большим запасом для целей наших экспериментов. Как уже было сказано ранее, мы работали на частотах, не превышающих 15 кГц. Выходное напряжение каждый раз подбиралось экспериментально с учетом специфики объекта исследования. Для нас являлось обязательным требование отсутствия повреждений биологических структур за счет деструктивного действия разряда.

Качественный состав жидкой фазы приповерхностных слоев биологических структур контролировался по соответствующим спектрам излучения. При этом использовался портативный малый дифракционный 55-миллиметровый спектрометр CLMG-7206 фирмы Gain Express. Спектрометр не требовал отдельного источника питания, имел малые размеры и, в связи с этим, мог использоваться даже в полевых условиях. В качестве детектора использовалась веб-камера Logitech HD Webcam C270 (1,3 Мпикс), осуществляющая автоматическую коррекцию освещенности и обеспечивающая естественную цветопередачу. Отметим, что для получения резонансных линий металлов в спектрах излучения разрешающей способности данной камеры было вполне достаточно. Схема установки показана на рис. 3.

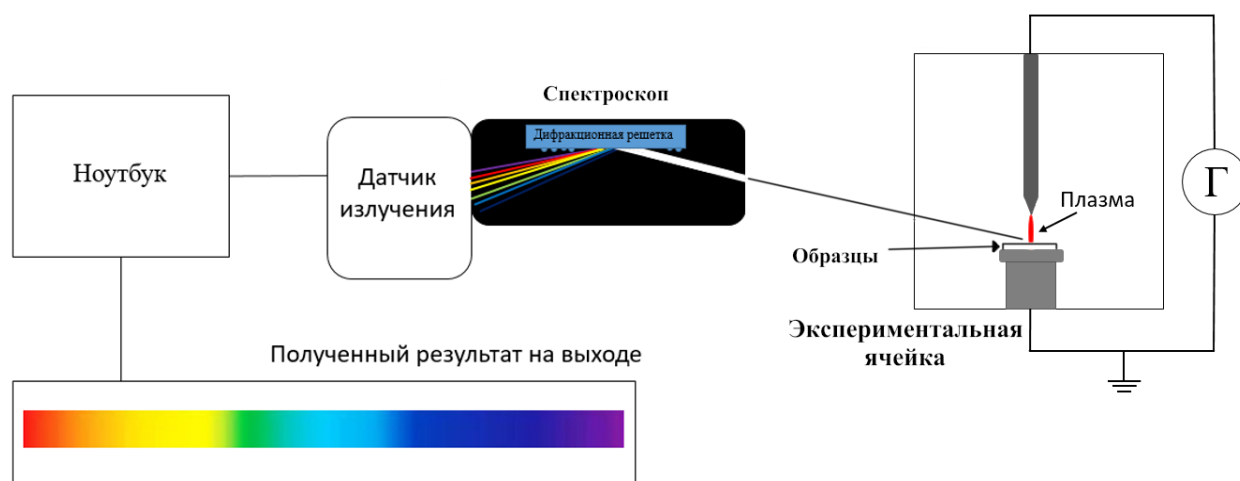
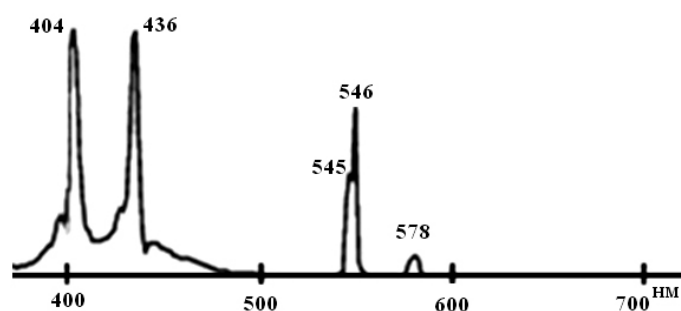


Рис. 3. Схема экспериментальной установки



Эксперименты проводились в герметичной прозрачной экспериментальной ячейке, излучение выводилось через боковое отверстие в ячейке. Исследуемые образцы помещались на заземленном столике внутри экспериментальной ячейки. Предварительно столик покрывался диэлектрическим барьером. Сам столик и второй электрод были выполнены из нержавеющей стали. Для обработки спектральных данных и получения спектров использовалось программное обеспечение публичной лаборатории «Spectral Workbench».

Особенностью программного обеспечения данной лаборатории являлось то, что получаемые спектры не были соотнесены с реальными значениями длин волн (использовалась относительная шкала). В связи с этим мы специально использовали подсветку от источника излучения с заведомо известным спектром. В нашем случае это была ртутная лампа ДРШ-250, дающая хорошо различимые линии ртути 404, 436, 545 и 546 нм. Спектр ртутной лампы показан на рис. 4. Стоит отметить, что для целей калибровки можно было использовать любые опорные сигналы, одинаковым образом воспроизводящиеся при различных условиях.



**Рис. 4.** Спектр излучения лампы ДРШ-250. Незначительный пик на длине волны 578 нм относится к фоновой засветке от люминесцентных ламп освещения (относится к излучению люминофора)

На рабочих спектрах в ряде случаев можно было наблюдать пики, относящиеся к фоновой засветке люминесцентных ламп, используемых для освещения лаборатории. Это излучение люминофора в видимой области спектра с длинами волн 488 и 578 нм. В нашем случае линии ртути использовались для идентификации сигналов в спектрах плазмы в присутствии изучаемых объектов. По сути, имея воспроизводимые линии в спектрах, мы рассчитывали шкалу длин волн и идентифицировали новые линии в спектрах. Так спектр, показанный на рис. 4, был искусственно снабжен шкалой абсцисс, на которую были нанесены длины волн. Это был единственный недостаток используемого программного обеспечения и спектрометра CLMG-7206, зато в результирующем спектре отсутствовали слабые сигналы, по сути, являющиеся шумом. Кроме того, это оборудование не было подвержено влиянию электромагнитных полей.

### Результаты и их обсуждение

В качестве объектов нашего исследования мы выбрали листья растений, имеющие хорошо развитую листовую пластину. Предполагая, что влияние некоторых гипотетических негативных факторов должно приводить к резкому изменению концентрации отдельных химических элементов или соединений в составе клеток,



мы искусственно симитировали такую ситуацию. В рамках данной работы мы насыщали растения солями металлов. Выбор набора солей диктовался тем, что эти металлы и так уже входили в состав биологических структур, но их переизбыток может приводить к существенным расстройством в организме. Несмотря на то, что эксперименты проводились с листьями растений, мы считаем, что основные выводы работы можно перенести на структуры животного происхождения и человека. Данное утверждения диктуется тем, что поверхностные структуры всех биологических структур имеют похожее строение. На рис. 5 приведено схематическое изображение кутикулы, представляющей собой множества жестких, но гибких, неминеральных внешних покрытий организма или его частей, обеспечивающих его защиту. Подобное строение защитных покровов имеют все живые организмы и растения.

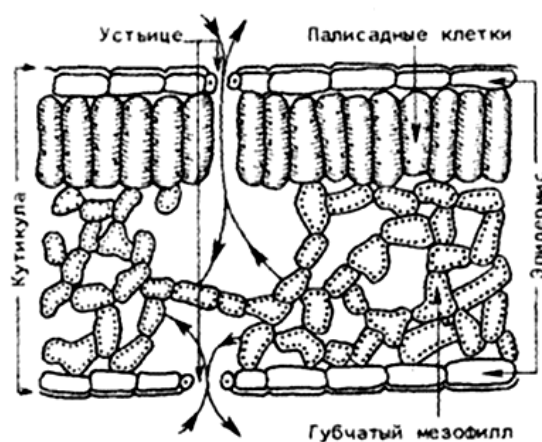


Рис. 5. Строение кутикулы (стрелками показаны каналы массообмена)

Биологические структуры, в частности листья, снаружи защищены плотной покровной тканью – эпидермисом (см. рис. 5). Под ним находится листовая мякоть (мезофилл). Палисадные клетки поглощают большую часть световой энергии. Губчатый мезофилл – участвует в процессе фотосинтеза, обеспечивая газообмен. Клетки мезофилла окружены средой, в которой присутствует вода, содержащая различные анионы и катионы. В эпидермисе расположены так называемые устьица, образованные двумя смыкающимися клетками. Через эти устьица обеспечивается испарение воды и газообмен с окружающей средой. При зажигании разряда вблизи биологической структуры в них могут реализовываться высокие напряженности электрического поля, в том числе и за счет неоднородности объекта. В таких неоднородных полях ионы жидкой фазы способны оказывать воздействия, соизмеримые с пороговыми значениями энергий ионов, при которых происходит распыление материалов в промышленных установках [12]. В клетках живого организма под действием плазмы образуются колебания с различными частотами, а под действием электромагнитных волн инициируются волновые процессы. При этом вполне вероятно, что в биологических структурах металлы, находящиеся в ионизованном состоянии, могут быть подвержены перемещению под действием электромагнитных полей. Другими словами, можно ожидать эмиссию зараженных частиц в объем плазмы с последующим их возбуждением и получением характеристического излучения. Однако переменный электрический ток



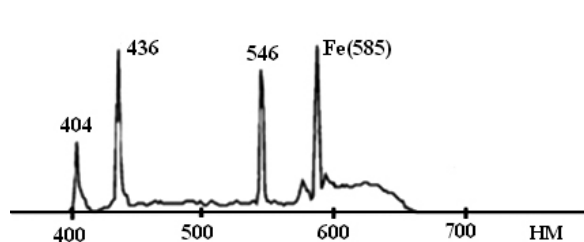
соответствующей формы, амплитуды и частоты воздействует на организм и, если его частоты соответствуют спонтанной биопотенциальной активности тканей организма, то это явление также должно способствовать эмиссии внутреннего содержимого клетки в газовую фазу. С помощью таких методик можно обнаруживать ряд заболеваний или расстройств в организме. Действительно, наличие несвойственных компонентов в составе биологических структур, а также резкое изменение соотношения необходимых могут приводить, с одной стороны, к резким интоксикациям, а с другой стороны, могут рассматриваться как признак заболевания или отравления.

Соли, выбранные для исследований, которыми мы насыщали листья растений, приведены в табл. 1. Время насыщения всегда было одинаковым и соответствовало 12 ч. Методика насыщения заключалась в погружении стебля свежесрезанного растения с листьями в раствор соли. Концентрация соли во всех опытах была одинаковой и соответствовала 10%-ной концентрации. Условия насыщения мы также пытались сделать одинаковыми. Объем жидкости в банках был неизменным, стебель растения погружался в жидкость на 5 см. В лаборатории на протяжении всего времени эксперимента поддерживалось рассеянное освещение, влияние солнечных лучей было исключено. Контакт листьев с раствором также был исключен.

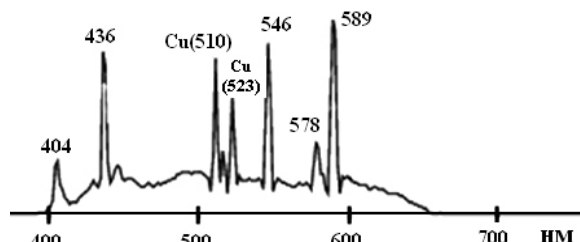
**Таблица 1.** Образцы солей и соответствующие им длины волн характеристического излучения

Образец (соль)	Длина волны $\lambda$ , нм
NaCl	589
FeCl <sub>3</sub>	585
MnCl <sub>2</sub>	602
CuCl <sub>2</sub>	510 и 523
ZnCl <sub>2</sub>	472, 481 и 636
KCl	583
MgCl <sub>2</sub>	571

На рис. 6 и 7 приведены примеры спектров излучения ДБР в присутствии листьев, насыщенных солями железа и меди соответственно.



**Рис. 6.** Спектр излучения ДБР в присутствии образцов насыщенных солью FeCl<sub>3</sub>



**Рис. 7.** Спектр излучения ДБР в присутствии образцов насыщенных солью CuCl<sub>2</sub>

Подобные спектры были получены для всех образцов, приведенных в табл. 1. Условия возбуждения разряда подбирались экспериментально и диктовались условиями, при которых отсутствовали повреждения листьев растений после их обработки в плазме. При этом листья рассматривались под микроскопом. Эксперимент считался выполненным при неудовлетворительных условиях, если на листовой пластине наблюдались черные точки, свидетельствующие о недопустимых токах, протекающих в образце. При этом также необходимо было обеспечить условие стабильного горения





разряда с целью возможности записи спектров излучения разряда. В результате обобщения полученных результатов были определены условия безопасной обработки образцов в плазме для наших условий. Так при частотах в среднем от 1,5 до 15 кГц напряжение на электродах разрядной системы не должно превышать 4 кВ (ток разряда при этом не превышал 1 мА). Важным аспектом для успешного проведения эксперимента являлось качество образцов. Листья должны быть свежими, без признаков повреждений, обрывов и иметь естественный уровень увлажнения. Длительное хранение листьев перед экспериментом крайне нежелательно.

### Заключение и рекомендации по использованию результатов

Таким образом, было показано, что с использованием ДБР возможно осуществлять эмиссию (выход в объем зоны горения разряда) ионизированных компонентов из приповерхностных слоев биологических структур с возможностью их спектрального обнаружения. Подобная методика может стать основой для изготовления портативной мобильной установки для контроля состава биологических структур как в условиях лаборатории, так и на местности. При этом в качестве исследуемых структур могут выступать не только растения, но и животные. Основным сдерживающим моментом на этом пути может стать факт неустойчивого горения разряда на низких частотах. В дальнейшем планируется расширить частотные диапазоны возбуждения ДБР, решив одновременно задачу глубины зондирования биологических структур.

### Список источников

1. Полеценко К.Н., Коротаев Д.Н., Семенюк Н.А., Иванова Е.В., Коденцева Ю.В. Роль инновационных интегрированных структур в развитии высокотехнологичного сектора региональной экономики // *Российский экономический журнал*. 2023. № 5. С. 80-96. DOI: 10.52210/0130-9757\_2023\_5\_80.
2. Yablokov M.Yu., Gil'man A.B., Strel'tsov D.R., Gaidar A.I., Kuznetsov A.A. Film growth characteristics during plasma polymerization of 1-aminonaphthalene // *High Energy Chemistry*. 2012. Vol. 46, no. 4. P. 294-295. DOI: 10.1134/S0018143912040170.
3. Kravets L.I., Lizunov N.E., Satulu V., Dinescu G., Gil'man A.B. Preparation of composite membranes by means of plasma polymerization of thiophene // *High Energy Chemistry*. 2008. Vol. 42, no. 5. P. 391-398. DOI: 10.1134/S001814390805010X.
4. Zhang B., Wang D., Tang J., Wang X., Wei Z., Nie Z., Wang B., Zhang J., Xing G., Zhang W. Ultrafast carrier relaxation dynamics of photoexcited GaAs and GaAs/AlGaAs nanowire array // *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22, no. 44. P. 25819-25826. DOI: 10.1039/d0cp04250a.
5. Sitanov D.V. Physical aspects of the chemicaly active medium formation in chlorine plasma under pulsed discharge energization // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2023. Vol. 4, no 1. P. 124-135. DOI: 10.52957/27821900\_2023\_01\_124. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>
6. Sitanov D.V., Pivovarenok S.A. Visualization of defects on the semiconductor surface using a dielectric barrier discharge // *Russian Microelectronics*. 2018. Vol. 47, no. 1. P. 34-39. DOI: 10.1134/S1063739718010067.
7. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Y., Sulaeva O.Y., Baburina E.M., Rybkin V.V. Water purification to remove naphthalene by treatment with dielectric-barrier discharge in oxygen // *High Energy Chemistry*. 2022. Vol. 56, no. 3. P. 208-212. DOI: 10.1134/S0018143922020047.
8. Vasilets V.N., Gutsol A., Shekhter A.B., Fridman A. Plasma medicine // *High Energy Chemistry*. 2009. Vol. 43, no. 3. P. 229-233. DOI: 10.1134/S0018143909030126.



9. **Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А., Хлюстова А.В.** Плазменно-растворный синтез слоистых двойных гидроксидов Zn-Al // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58, № 11. С. 1177-1183. DOI: 10.31857/S0002337X2211001X.
10. **Sitanov D.V., Pivovarenok S.A.** Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma // *Plasma Physics Reports*. 2018. Vol. 44, no. 8. P. 713-722. DOI: 10.1134/S0367292118080085.
11. **Василец В.Н.** Плазмохимическое получение оксидов азота в воздушной плазме для медицинских целей // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 5. С. 4-13. DOI: 10.6060/ivkkt.20196205.5958.
12. **Подорожний О.В., Румянцев А.В., Волков Р.Л., Боргардт Н.И.** Моделирование процессов распыления материала и имплантации галлия при воздействии фокусированного ионного пучка на кремниевую подложку // *Известия вузов. Электроника*. 2023. Т. 28, № 5. С. 555-568. DOI: 10.24151/1561-5405-2023-28-5-555-568.

Поступила в редакцию 28.12.2023

Одобрена после рецензирования 17.01.2024

Принята к опубликованию 31.01.2024



## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЧЕТЫРЕХ НОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ФРАГМЕНТОМ АДАМАНТАНА

Н. В. Красникова<sup>1</sup>, С. В. Красников<sup>2</sup>, Е. А. Большакова<sup>3</sup>, П. Г. Королева<sup>1</sup>,  
А. А. Наметкина<sup>1</sup>, В. С. Ясонов<sup>1</sup>

Наталья Владимировна Красникова, канд. хим. наук, доцент, Сергей Владиславович Красников, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Елизавета Александровна Большакова, младший научный сотрудник, Полина Геннадьевна Королева, студент, Анна Андреевна Наметкина, студент, Владимир Сергеевич Ясонов, студент

<sup>1</sup>Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, [kamkinanv@ystu.ru](mailto:kamkinanv@ystu.ru), [polinok1391@gmail.ru](mailto:polinok1391@gmail.ru), [anya.nametkina@gmail.com](mailto:anya.nametkina@gmail.com), [v\\_yasonov@mail.ru](mailto:v_yasonov@mail.ru)

<sup>2</sup>ОАО НИИ «Ярсинтез», Ярославль, Россия, [krasnikov.ystu.chem@rambler.ru](mailto:krasnikov.ystu.chem@rambler.ru)

<sup>3</sup>ЯЗГЛФ «Р-Фарм», Ярославль, Россия, [bolschakova99@mail.ru](mailto:bolschakova99@mail.ru)

### Ключевые слова:

карбоксилатные  
комплексы меди(II),  
1-адамантанкарбоновая  
кислота,  
4-(1-адамантил)бензойная  
кислота, биядерные  
комплексы

**Аннотация.** Синтезированы и охарактеризованы элементным анализом и спектроскопическими методами (ИК, УФ-вид) четыре новых комплекса меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот и их L-валиновых производных в качестве лигандов. На основе полученных спектральных данных было сделано предположение о биядерном строении данных комплексов с бидентантной координацией карбоксилатных лигандов типа  $[\text{Cu}^{2+}_2(\text{RCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где  $\text{RCOO}^-$  – карбоксилатные лиганды. Синтезированные комплексы представляют интерес в качестве потенциальных терапевтических агентов с противовоспалительной и противораковой активностью в сочетании с низкой токсичностью.

### Для цитирования:

Красникова Н.В., Красников С.В., Большакова Е.А., Королева П.Г., Наметкина А.А., Ясонов В.С. Синтез и характеристика четырех новых карбоксилатных комплексов меди(II) с фрагментом адамантана // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 1. С. 75-84  
URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

### Введение

Медь является одним из эссенциальных микроэлементов и участвует в ряде жизненно необходимых биологических процессов, поэтому ее гомеостатические механизмы в организме строго упорядочены [1]. Медь имеет решающее значение для функционирования некоторых ферментов и белков, участвующих в энергетическом метаболизме, дыхании, синтезе ДНК и т.д. [2]. Основные функции комплексов ионов меди с биомолекулами включают протекание реакций окисления и восстановления, в которых они непосредственно реагируют с молекулярным кислородом с образованием свободных радикалов [2].



Комплексы меди(II) с карбоксилатными лигандами являются объектом большого количества исследований в медицинской химии, поскольку многие из них представляют собой потенциальные терапевтические агенты с антимикробным [3], антибактериальным [4], противовоспалительным действием [5, 6] и т.д., в сочетании с пониженной токсичностью. Особое значение имеют комплексы меди(II) с анионами аминокислот и коротких пептидов, для ряда которых подтверждена противораковая активность (рис. 1). В частности, для глицината меди(II) установлена цитотоксическая активность по отношению к раковым клеткам желудка [7]. Трехкомпонентный комплекс Cas-II-gly в тестах *in vitro* и *in vivo* показал цитотоксическую и противоопухолевую активности с многообещающими результатами, в результате чего был одобрен для клинических испытаний [2, 8]. Большие надежды в качестве лекарственных кандидатов подают комплексы меди(II) на основе дипептидов с гидрофобными боковыми заместителями, таких как Gly-Val, Phe-Val и др., и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (Phen) как N,N-донорного лиганда, превосходящие по цитотоксической активности более ранние аналоги [9].

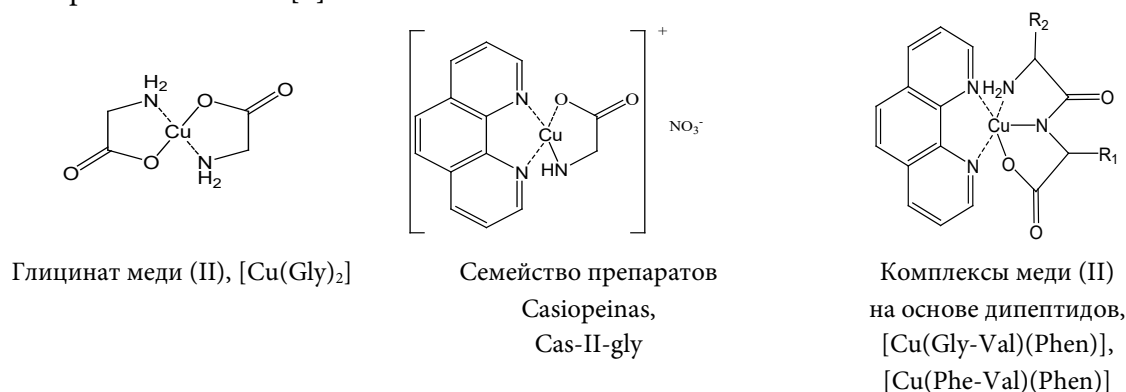


Рис. 1. Структуры некоторых смешаннолигандных O-карбоксилатных комплексов Cu(II)

Для комплексов меди(II) с анионами нестероидных противовоспалительных средств (НПВС) в виде карбоксилатного лиганда на широкой группе соединений (салицилаты, ибупрофен, кетопрофен, индометацин, диклофенак и т.д.) было установлено, что они превосходят по противовоспалительной активности свободные НПВС, а также проявляют по сравнению с ними пониженную гастротоксичность (рис. 2) [10, 11, 12]. В обсуждаемом контексте важно, что по современным данным НПВС обладают некоторыми противораковыми свойствами, а также имеется взаимосвязь между их использованием и снижением риска развития различных видов рака [12].

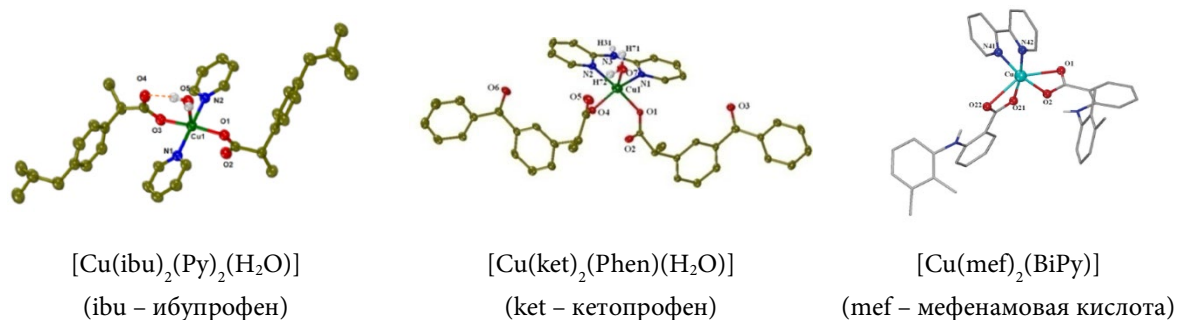


Рис. 2. Пространственные структуры комплексов меди (II) с анионами НПВС



Для дальнейшего поиска новых и эффективных комплексов меди(II), обладающих одновременно свойствами противораковых средств и НПВС, что важно с позиций полифармакологии и стратегии синтеза лекарственных молекул с мультитаргетной активностью, решающую роль играет выбор органических лигандов. Ранее был показан высокий потенциал в качестве НПВС синтезированных нами натриевых солей аминокислотных производных 4-(1-адамантил)бензойной кислоты, которые превзошли в испытаниях *in vivo* по противовоспалительной и анальгетической активности широко применяемые фармацевтические препараты сравнения и были низкотоксичны, причем лидером оказалось производное гидрофобной аминокислоты L-валина [13, 14]. Кроме этого, известно, что аминокислотные производные 1-адамантилуксусной кислоты могут эффективно ингибировать растворимую эпоксигидролазу (sEH), которая является одной из важных мишеней для преодоления воспалительных и болевых состояний [15]. Из ряда данных также следует, что стратегия введения фрагмента адамантана в структуру лигандов координационных соединений хорошо себя зарекомендовала для увеличения цитотоксической активности за счет повышения их проницаемости через клеточные мембраны [15].

Комплексы меди(II) с анионами некоторых N-защищенных  $\alpha$ -аминокислот (N-ацетил, N-бензоил) ранее были синтезированы и охарактеризованы [16, 17], но данные о карбоксилатных комплексах меди(II) с фрагментом адамантана в структуре лигандов практически отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы являлся синтез, характеристика и исследование строения карбоксилатных комплексов меди(II) с анионами 1-адамantanкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот и их L-валиновых производных.

### Основная часть

Синтез комплекса **1** первоначально был осуществлен реакцией исходной 1-адамantanкарбоновой кислоты с  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при мольном соотношении 2 к 1, соответственно, в ацетонитриле (рис. 3, способ А) [18], но при этом в продуктах присутствовала непрореагировавшая исходная кислота. По этой причине, а также ввиду низкой растворимости соединений, комплексы меди(II) **1-4** в дальнейшем синтезировались реакцией натриевых солей карбоксилатов, полученных предварительно нейтрализацией соответствующих исходных карбоновых кислот, с  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при мольном соотношении 2 к 1, соответственно, в смеси этилового спирта и воды (4 к 1 по объему) (рис. 3, способ Б). Конечные продукты были выделены при медленном концентрировании реакционной смеси упариванием при комнатной температуре в виде голубых или зелено-голубых кристаллов с достаточно высоким выходом. Все полученные комплексы были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопией в кристаллическом состоянии, спектроскопией в УФ- и видимом диапазоне растворов, а также измерением молярной электрической проводимости растворов. Все комплексы оказались стабильны на воздухе, растворимы в диметилсульфоксиде и N,N-диметилформамиде, комплексы **3** и **4** частично растворимы, а **1** и **2** малорастворимы в этиловом спирте, и все комплексы почти нерастворимы в воде.

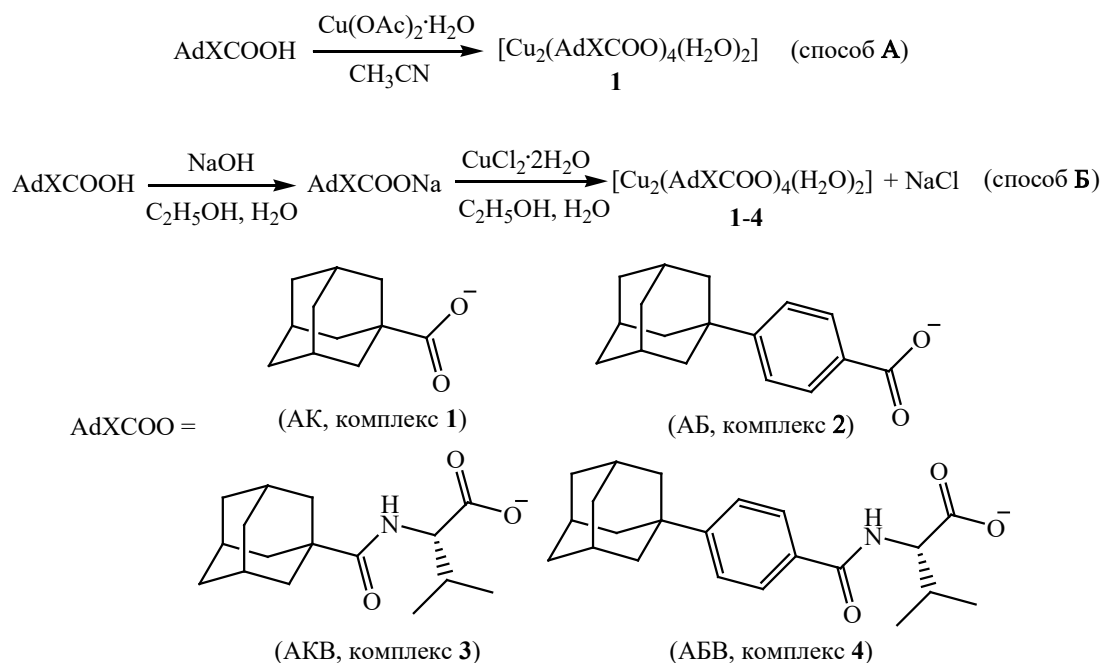


Рис. 3. Схема синтеза комплексов 1-4

Инфракрасные спектры комплексов 1-4 в кристаллическом состоянии были записаны в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  и изучены с целью подтверждения строения лигандов и наиболее вероятного режима координации карбоксилатных лигандов с ионами меди(II) при сравнении с данными для близких аналогов (табл. 1). В ИК-спектрах полученных комплексов наблюдались широкие полосы поглощения в области  $3450\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  слабой или средней интенсивности, относящиеся к валентным колебаниям связи O–H молекулы воды, что подтверждает наличие связанной координационной воды в качестве лиганда [19]. Полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей O–H и C=O в карбоксильных группах исходных кислот (например, для НАК  $1688$ ,  $1282$  и  $950\text{ см}^{-1}$ ) в данных спектрах отсутствовали, что свидетельствует о депротонировании карбоксильных групп до карбоксилатных. Вместо указанных полос во всех случаях присутствовали две характеристические полосы в областях  $1612\text{--}1554\text{ см}^{-1}$  и  $1414\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ , соответствующие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям в карбоксилатной группе. Как известно, значение параметра  $\Delta\nu = [\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)]$  может использоваться в качестве маркера для определения режима координации лиганда в металл-карбоксилатных комплексах, из которых наиболее распространенными являются бидентантная хелатная ( $\Delta\nu$  меньше  $120\text{ см}^{-1}$ ), бидентантная *син,син*-мостиковая ( $\Delta\nu$  около  $(170 \pm 10)\text{ см}^{-1}$ ) и монодентантная (обычно  $\Delta\nu$  больше  $200\text{ см}^{-1}$ ) координация с ионами металла [6, 12, 19-21]. Для полученных комплексов 1 и 2 значения  $\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$  и  $\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$  оказались смещены на  $5\text{--}35\text{ см}^{-1}$  в область более высоких волновых чисел и  $\Delta\nu$  равны  $174$  и  $154\text{ см}^{-1}$ , что больше на  $30$  и  $12\text{ см}^{-1}$ , соответственно, по сравнению с натриевыми солями NaAK и NaAB. Это, по-видимому, свидетельствует о *син,син*- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ -координации карбоксилатных лигандов в данных комплексах (рис. 4), при которой карбоксилат является мостиковым лигандом между двумя ионами меди(II).

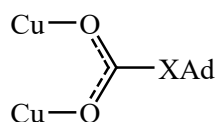


Рис. 4. Координация карбоксилатных лигандов в комплексах 1-4

Таблица 1. Сравнение некоторых спектральных данных для комплексов 1-4 с аналогами

Комплекс	ИК			УФ-вид, $\lambda_{\text{макс}}$ , нм ( $\epsilon$ , л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	Режим коорди- нации	Геометрия	Ссылка
	$\nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2)$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu^1$ , см <sup>-1</sup>				
[Cu <sub>2</sub> (mef) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1595 (оч.с.)	1425 (оч.с.)	170	665 <sup>2</sup> (60), 440 <sup>2</sup> (150), 335 <sup>2</sup> (7800), 292 <sup>2</sup> (14200)	биден- тантный мости- ковый	квадратно- пирами- дальная	23
[Cu <sub>2</sub> (loxo-O,O') <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1582 (оч.с.)	1407 (оч.с.)	175	715 <sup>2</sup> (230), 295 <sup>2</sup> (6000)	То же	То же	12
[Cu <sub>2</sub> (ibu) <sub>4</sub> ]	1588 (оч.с.)	1407 (ср.)	181	670, 218-260	То же	То же	24
[Cu <sub>2</sub> (ket) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1575 (оч.с.)	1408 (ср.)	167	720 <sup>2</sup> (160), 309 <sup>2</sup> (2100), 290 <sup>2</sup> (10900)	То же	То же	5
[Cu <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1603 (оч.с.)	1418 (с.)	185	700 (I), 370 (II), 250-330 (III)	То же	То же	22
[Cu(AcVal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1610 (оч.с.)	1410 (с.)	200	720 (I) 380 (II)	То же	То же	17
[Cu <sub>2</sub> (BzVal) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	-	-	-	709 (I), 390 (II)	То же	То же	16
NaAK	1547 (с.)	1403 (с.)	144	-	-	-	в этой работе
NaAB	1547 (с.)	1405 (с.)	142	-	-	-	в этой работе
NaABB	1592 (с.)	1406 (с.)	186	-	-	-	в этой работе
[Cu <sub>2</sub> (AK) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (1)	1582 (оч.с.)	1408 (оч.с.)	174	705 (55, I), 362 (плечо, II), 307 (7000, III)	биден- тантный мости- ковый	квадратно- пирами- дальная	в этой работе
[Cu <sub>2</sub> (AB) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (2)	1554 (с.)	1400 (оч.с.)	154	740 (50, I), 382 (плечо, II), 320 (7300, III)	То же	То же	в этой работе
[Cu <sub>2</sub> (AKB) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (3)	1612	1414	198	709 и 713 <sup>2</sup> (90 и 95 <sup>2</sup> , I), 390 (плечо, II), 313 (11500, III)	То же	То же	в этой работе
[Cu <sub>2</sub> (ABB) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (4)	1608	1414	194	725 (105, I), 395 (плечо, II), 308 (10000, III)	То же	То же	в этой работе

<sup>1</sup> $\Delta\nu = \nu_{\text{асим}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{сим}}(\text{CO}_2)$ ; <sup>2</sup>данные для растворов в ДМСО; loxo – НПВС локсопрофен; оч.с. – очень сильная; с. – сильная; AcVal – N-ацетилвалинат; BzVal – N-бензоилвалинат



При образовании комплексов **3** и **4** практически не смещались I и II амидные полосы, но изменялись, как и в предыдущем случае, полосы колебаний в карбоксилатных группах и  $\Delta\nu$  (см. табл. 1, на примере NaABB и комплекса **4**). Во всех случаях также наблюдались полосы поглощения в области 550–500  $\text{см}^{-1}$ , описанные в литературе как характерные для колебаний связей Cu–O [19, 20].

Спектры в ультрафиолетовом и видимом диапазонах были получены для растворов комплексов **1-4** в ацетонитриле, а также в некоторых случаях в ДМСО. Во всех спектрах наблюдалась слабоинтенсивная широкая полоса с максимумом в интервале 705–740 нм, которая соответствует  $d-d$ -переходу  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$  (так называемая полоса I [22]). Положение данной полосы свидетельствует об октаэдрической или квадратно-пирамидальной локальной геометрии для лигандного окружения ионов меди. В спектрах комплексов также присутствовала полоса в интервале 362–395 нм (так называемая полоса II [22]), наличие которой обычно ассоциируется с электронными переходами между орбиталями ионов меди(II) внутри биядерной структуры комплексов. Полоса около 300–310 нм (так называемая полоса III [22]), которая частично маскируется полосами  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов лигандов и поэтому проявляется в виде плеча, соответствовала переносу заряда от лигандов к металлу (ПЗЛМ) в комплексах. Следует отметить, что при смене растворителя, а также при разбавлении, в спектрах комплексов не происходило существенного сдвига указанных полос (например, для комплекса **3** полоса I в ацетонитриле и ДМСО при 709 и 713 нм, соответственно), т.е. в данном случае отсутствовал сольватохромный эффект.

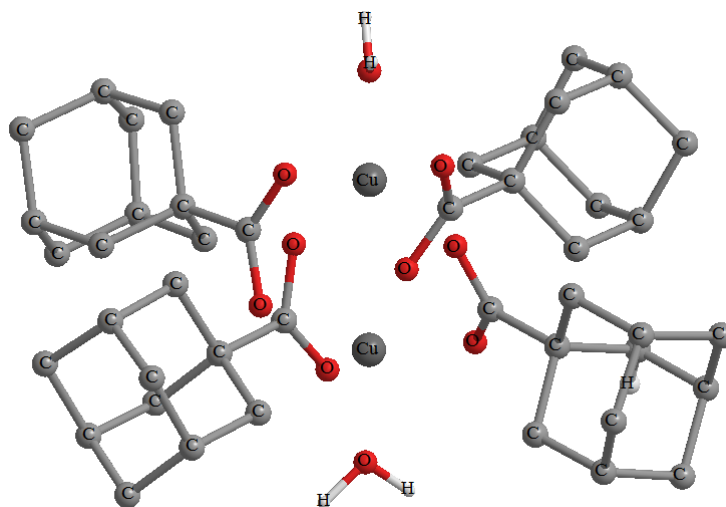
Значения молярной электрической проводимости, измеренной для растворов комплексов **1-4** в ДМСО, находились в интервале 3,0–9,0  $\text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$ . Это позволило предположить, что полученные комплексы преимущественно являются неэлектролитами [12]. Более того, комбинация данных, полученных из электронных спектров комплексов и измерений молярной электрической проводимости, может указывать на то, что комплексы **1-4** сохраняют целостность своей структуры в растворе.

Суммируя полученные аналитические данные, а также на основе сравнения с похожими карбоксилатными комплексами меди(II), описанными в литературе [5, 12, 16, 17, 20-25], можно предположить, что комплексы **1-4** имеют структуру подобно модели «китайского фонарика». Оптимизированные молекулярные структуры кластеров синтезированных комплексов были получены с использованием полуэмпирического метода PM7 (рис. 5, на примере комплекса **1**), реализованного в программе MORAC2016<sup>TM</sup>. Координационное окружение каждого иона меди(II), в этом случае  $\text{CuO}_5$ , образовано четырьмя атомами кислорода, принадлежащими четырем анионам соответствующих карбоксилатных лигандов в режиме бидентантного мостикового связывания в биядерном комплексе, и атомом кислорода координированной молекулы воды в вершинах искаженной квадратной пирамиды. Полученные для комплекса **1** значения межатомных расстояний Cu–Cu 2.859 Å, Cu–O(карбоксилат) 1.935-1.950 Å и Cu–O(вода) 2.005-2.010 Å оказались достаточно близки к данным рентгеноструктурного анализа для  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , равным соответственно, 2.616, 1.967 и 2.162 Å [22, 12]. Аналогичная закономерность была получена и для других геометрических параметров,





например, суммарной длины мостика (для **1** 6.40-6.42 Å, а для  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  6.45-6.46 Å) и валентных углов Cu–O(карбоксилат)–C (для **1** 123.1-124.5°, а для  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  122.5-123.0°).



**Рис. 5.** Молекулярная структура комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{AK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**), полученная при оптимизации методом РМ7. Атомы Cu изображены темно-серым цветом, С – серым, О – красным, атомы Н в алмазном фрагменте для удобства опущены

Таким образом, полученные результаты показали, что ионы меди(II) с анионами 1-адамантанкарбоновой, 4-(1-адамантил)бензойной кислот и их аминокислотных производных формируют достаточно стабильные гидратированные комплексы, по-видимому, биядерного строения с бидентантной координацией лигандов типа  $[\text{Cu}^{2+}_2(\text{RCOO}^-)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , где  $\text{RCOO}^-$  – карбоксилатные лиганды. Очевидно, с целью увеличения вероятности наличия значимой биологической активности данных комплексов представляет интерес введение в их структуру N-донорных лигандов, например, пиридина, пиколинов и фенантролина, что станет предметом следующих исследований.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе использовались коммерчески доступные реактивы, а именно: ацетат меди(II) моногидрат (чда, 99,1%, Россия), хлорид меди(II) дигидрат (ч, 98,7%, Россия), ацетонитрил (хч, Экос-1), диметилсульфоксид (хч, Экос-1), этиловый спирт (96%). Исходные карбоновые кислоты с фрагментом адамантана были синтезированы по разработанным ранее методикам, а именно: 1-адамантанкарбоновая кислота из 1-бромадамантана [26], 4-(1-адамантил)бензойная кислота из 4-(1-адамантил)толуола [13], и далее получены их соответствующие L-валиновые производные [13].

Элементный анализ выполняли с использованием C,H,N,S-анализатора FLASH EA 1112. Спектры ИК регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum RX1 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Спектры УФ-вид получали с использованием спектрофотометра «Экрос» ПЭ-5400УФ для растворов комплексов в  $\text{CH}_3\text{CN}$  или ДМСО (концентрация комплексов 0,1-5,0 ммоль/л). Молярную электрическую проводимость



измеряли для растворов комплексов в ДМСО (концентрация 1,0 ммоль/л) на кондуктометре Эксперт-002-2-6-п.

*Синтез*  $[Cu_2(AK)_4(H_2O)_2]$  (1) (способ А). К 0,36 г (2 ммоль) 1-адамantanкарбоновой кислоты в 10 мл ацетонитрила при перемешивании и нагревании добавили 0,20 г (1 ммоль)  $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ , растворенного в 3 мл ацетонитрила. Полученный раствор перемешивали при нагревании в течение 2 ч. После этого реакцию смесь медленно упаривали до 1/3 от первоначального объема, отфильтровывали образовавшийся твердый осадок голубого цвета, который сушили на воздухе. Получили 0,20 г (45 % при расчете на исходную кислоту) продукта, содержащего по данным ИК-спектроскопии примесь исходной карбоновой кислоты.

*Общая методика синтеза комплексов меди(II) с анионами 1-адамantanкарбоновой (1), 4-(1-адамантил)бензойной кислот (2) и их L-валиновых производных (3, 4) (способ Б).* К раствору навески 2 ммоль исходной карбоновой кислоты в 10 мл этилового спирта добавляли 0,40 г (0,33 мл) раствора NaOH с концентрацией 20% для нейтрализации до pH, равного 7. Полученный раствор медленно упаривали до образования твердого остатка натриевой соли карбоновой кислоты, который использовали далее без очистки. Для этого его растворяли в 10 мл воды и смешивали с 0,17 г (1 ммоль)  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , растворенного в 2,5 мл воды, и полученную реакцию смесь еще перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Образовавшийся твердый осадок голубого цвета отфильтровывали и сушили на воздухе.

$[Cu_2(AK)_4(H_2O)_2]$  (1). Получено 0,37 г (84%). Найдено, %: С 59,55; Н 7,52. Для  $C_{44}H_{68}O_{10}Cu_2$  ( $M = 883,10$ ) вычислено, %: С 59,79; Н 7,70. ИК,  $\nu_{\max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3362 ср.,  $\nu_{\text{связ}}(O-H)$ ; 2902 оч.с.,  $\nu_{\text{асим}}(CH_2)$ ; 2850 с.,  $\nu_{\text{сим}}(CH_2)$ ; 1582 оч.с.,  $\nu_{\text{асим}}(CO_2)$ ; 1450 ср.,  $\delta(CH_2)$ ; 1408 с.,  $\nu_{\text{сим}}(CO_2)$ ; 504 ср.,  $\nu(Cu-O)$ . УФ-вид (в  $CH_3CN$ ),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ): 705 (55); 446 (250); 362 (плечо); 307 (7000).  $\Lambda_M$ , См см $^2$  моль $^{-1}$ : 3,0.

$[Cu_2(AB)_4(H_2O)_2]$  (2). Получено 0,52 г (88%). Найдено, %: С 68,39; Н 7,22. Для  $C_{68}H_{84}O_{10}Cu_2$  ( $M = 1187,10$ ) вычислено, %: С 68,73; Н 7,08. ИК,  $\nu_{\max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3370 ср.,  $\nu_{\text{связ}}(O-H)$ ; 2901 оч.с.,  $\nu_{\text{асим}}(CH_2)$ ; 2848 с.,  $\nu_{\text{сим}}(CH_2)$ ; 1599 с.,  $\nu(C=C)$ ; 1554 ср.,  $\nu_{\text{асим}}(CO_2)$ ; 1448 ср.,  $\delta(CH_2)$ ; 1400 с.,  $\nu_{\text{сим}}(CO_2)$ ; 524 ср.,  $\nu(Cu-O)$ . УФ-вид (в  $CH_3CN$ ),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ): 740 (50); 474 (190); 382 (плечо); 320 (7300).  $\Lambda_M$ , См см $^2$  моль $^{-1}$ : 4,0.

$[Cu_2(AKB)_4(H_2O)_2]$  (3). Получено 0,47 г (73%). Найдено, %: С 60,30; Н 8,35. Для  $C_{64}H_{104}N_4O_{14}Cu_2$  ( $M = 1279,10$ ) вычислено, %: С 60,04; Н 8,13; N 4,38. ИК,  $\nu_{\max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3442 ср.,  $\nu_{\text{связ}}(O-H)$ ; 3418 ср.,  $\nu(N-H)$ ; 2903 оч.с.,  $\nu_{\text{асим}}(CH_2)$ ; 2851 с.,  $\nu_{\text{сим}}(CH_2)$ ; 1639 с.,  $\nu(C=O)$ , I амидная; 1612 оч.с.,  $\nu_{\text{асим}}(CO_2)$ ; 1513 с.,  $\delta(N-H)$ , II амидная; 1448 ср.,  $\delta(CH_2)$ ; 1414 с.,  $\nu_{\text{сим}}(CO_2)$ ; 548 ср.,  $\nu(Cu-O)$ . УФ-вид (в  $CH_3CN$ ),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ): 709 (90); 464 (315); 390 (плечо); 313 (11500).  $\Lambda_M$ , См см $^2$  моль $^{-1}$ : 8,0.

$[Cu_2(ABV)_4(H_2O)_2]$  (4). Получено 0,55 г (70%). Найдено, %: С 66,45; Н 7,31. Для  $C_{88}H_{120}N_4O_{14}Cu_2$  ( $M = 1583,10$ ) вычислено, %: С 66,71; Н 7,58; N 3,54. ИК,  $\nu_{\max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3424 ср.,  $\nu(N-H)$ ; 3340 ср.,  $\nu_{\text{связ}}(O-H)$ ; 2901 оч.с.,  $\nu_{\text{асим}}(CH_2)$ ; 2848 с.,  $\nu_{\text{сим}}(CH_2)$ ; 1646 с.,  $\nu(C=O)$ , I амидная; 1608 оч.с.,  $\nu_{\text{асим}}(CO_2)$ ; 1553 с.,  $\nu(C=C)$ ; 1533 с.,  $\delta(N-H)$ , II амидная; 1448 ср.,  $\delta(CH_2)$ ; 1414 с.,  $\nu_{\text{сим}}(CO_2)$ ; 544 ср.,  $\nu(Cu-O)$ . УФ-вид (в  $CH_3CN$ ),  $\lambda_{\max}$ , нм ( $\epsilon$ , л моль $^{-1}$  см $^{-1}$ ): 725 (105); 450 (280); 395 (плечо); 308 (10000).  $\Lambda_M$ , См см $^2$  моль $^{-1}$ : 9,0.



## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. **Medici S., Peana M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Crisponi G., Zoroddu M.A.** Noble metals in medicine: Latest advances // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 284. P. 329-350. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.08.002.
2. **Ruiz-Azuara L., Bravo-Gomez M.E.** Copper Compounds in Cancer Chemotherapy // *Curr. Med. Chem.* 2010. Vol. 17. P. 3606-3615. DOI: 10.2174/092986710793213751.
3. **Fernandes P., Sousa I., Cunha-Silva L., Ferreira M., de Castro B., Pereira E.F., Feio M.J., Gameiro P.** Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper(II) lomefloxacin ternary complex // *J. Inorg. Biochem.* 2014. Vol. 131. P. 21-29. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2013.10.013.
4. **Martins D.A., Gouvea L.R., da Gama Jean Batista D., da Silva P.B., Louro S.R.W., de Nazaré C. Soeiro M., Teixeira L.R.** Copper(II)-fluoroquinolone complexes with anti-*Trypanosoma cruzi* activity and DNA binding ability // *Biometals.* 2012. Vol. 25. P. 951-960. DOI: 10.1007/s10534-012-9565-3.
5. **Perontsis S., Hatzidimitriou A.G., Begou O.-A., Papadopoulos A.N., Psomas G.** Characterization and biological properties of copper(II)-ketoprofen complexes // *J. Inorg. Biochem.* 2016. Vol. 162. P. 22-30. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2016.06.001.
6. **Psomas G.** Copper(II) and zinc(II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 412. P. 213259. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213259.
7. **Jeong Y.W., Kim K.S., Oh J.Y., Park J.C., Bang J.H., Choi S.W., Lee J.C.** Growth Inhibition and Apoptosis Induction of Gastric Cancer Cells by Copper (II) Glycinate Complex // *J. Microbiol. Biotechnol.* 2003. Vol. 13. P. 394-399. URL: [https://www.jmb.or.kr/journal/download\\_pdf.php?spage=394&volume=13&number=3](https://www.jmb.or.kr/journal/download_pdf.php?spage=394&volume=13&number=3).
8. **Iglesias S., Alvarez N., Torre M.H., Kremer E., Ellena J., Ribeiro R.R., Barroso R.P., Costa-Filho A.J., Kramer G.M., Facchin G.** Synthesis, structural characterization and cytotoxic activity of ternary Copper(II)-dipeptide-phenanthroline complexes. A step towards the development of new copper compounds for the treatment of cancer // *J. Inorg. Biochem.* 2014. Vol. 139. P. 117-123. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2014.06.007.
9. **Fernández C.Y., Alvarez N., Rocha A., Ellena J., Costa-Filho A.J., Batista A.A., Facchin G.** New Copper(II)-L-Dipeptide-Bathophenanthroline Complexes as Potential Anticancer Agents — Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Studies — And Comparative DNA-Binding Study of Related Phen Complexes // *Molecules.* 2023. Vol. 28. P. 896. DOI: 10.3390/molecules28020896.
10. **Banti C.N., Hadjikakou S.K.** Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Metal Complexes and Their Effect at the Cellular Level. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 2016. P. 3048-3071. DOI: 10.1002/ejic.201501480.
11. **Krstić N.S., Nikolić R.S., Stanković M.N., Nikolić N.G., Đorđević D.M.** Coordination Compounds of M(II) Biometal Ions with Acid-Type Anti-inflammatory Drugs as Ligands – A Review // *Trop. J. Pharm. Res.* 2015. Vol. 14. P. 337-349. DOI: 10.4314/tjpr.v14i2.21.
12. **Malis G., Geromichalou E., Geromichalos G.D., Hatzidimitriou A.G., Psomas G.** Copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural characterization, *in vitro* and *in silico* biological profile // *J. Inorg. Biochem.* 2021. Vol. 224. P. 111563. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2021.111563.
13. **Krasnikov S.V., Obuchova T.A., Yasinskii O.A., Balakin K.V.** Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene // *Tetrahedron Lett.* 2004. Vol. 4. P. 711-714. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.11.057.
14. **Спиридонова А.В., Уваровская П.А., Красникова Н.В., Красников С.В., Розаева Е.Е.** Короткие N-ацилдипептиды с адамантилбензоильным фрагментом с потенциальной противовирусной активностью // *От химии к технологии шаг за шагом.* 2021. Т. 2, вып. 2. С. 60-68. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_02\_60. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2021-2-2>
15. **Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R.** The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 3516-3604. DOI: 10.1021/cr100264t.
16. **Corradi A.** Structures and stabilities of metal(II) (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II)) compounds of N-protected aminoacids // *Coord. Chem. Rev.* 1992. Vol. 45. P. 45-98. DOI: 10.1016/0010-8545(92)80020-R.



17. **Marcotrigiano G.O., Menabue L., Pellacani G.C.** (N-acetyl-DL-valinate)copper(II) complexes: effect of amines on the amino acid coordination. *Inorg. Chim. Acta.* 1980. Vol. 46. P. 107-112. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)84177-8.
18. **Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V., Primakov P.V., Voronina Y.K., Garaeva V.V., Aleshin D.A., Aliev T.M., Danilenko V.N., Bekker O.B., Eremenko I.L.** What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of *Mycolicibacterium smegmatis*? // *RSC Adv.* 2022. Vol. 12. P. 5173-5183. DOI: 10.1039/d1ra08555g.
19. **Nakamoto K.** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2009. 424 p.
20. **Kumar S., Garg S., Sharma R.P., Venugopalan P., Tenti L., Ferretti V., Nivelles L., Tarpin M., Guillon E.** Four monomeric copper(II) complexes of non-steroidal anti-inflammatory drug Ibuprofen and N-donor ligands: syntheses, characterization, crystal structures and cytotoxicity studies // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41. P. 8253-8262. DOI: 10.1039/c7nj00247e.
21. **Hadjiivanov K.I., Panayotov D.A., Mihaylov M.Y., Ivanova E.Z., Chakarova K.K., Andonova S.M., Drenchev N.L.** Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules // *Chem. Rev.* 2021. Vol. 121. P. 1286-1424. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00487.
22. **Catterick J., Thornton P.** Structures and physical properties of polynuclear carboxylates // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1977. Vol. 20. P. 291-362. DOI: 10.1016/S0065-2792(08)60041-2.
23. **Dimiza F., Fountoulaki S., Papadopoulos A.N., Kontogiorgis C.A., Tangoulis V., Raptopoulou C.P., Psycharis V., Terzis A., Kessissoglou D.P., Psomas G.** Non-steroidal antiinflammatory drug-copper(II) complexes: Structure and biological perspectives // *Dalton Trans.* 2011. Vol. 40. P. 8555-8568. DOI: 10.1039/c1dt10714c.
24. **Shahabadi N., Shiri F.** Multispectroscopic Studies on the Interaction of a Copper(II) Complex of Ibuprofen Drug with Calf Thymus DNA // *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids.* 2017. Vol. 36. P. 83-106. DOI: 10.1080/15257770.2016.1223305.
25. **Deacon G.B., Philips R.J.** Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // *Coord. Chem. Rev.* 1980. Vol. 33. P. 227-250. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5.
26. **Moiseev I.K., Makarova N.V., Zemtsova M.N.** Reactions of adamantanes in electrophilic media // *Russ. Chem. Rev.* 1999. Vol. 68. P. 1001-1020. DOI: 10.1070/rc1999v068n12abeh000495.

Поступила в редакцию 02.02.2024

Одобрена после рецензирования 21.02.2024

Принята к опубликованию 12.03.2024



## COMPARATIVE DESCRIPTION OF THE EXTRAORDINARY PHENOMENON "THERMALLY ACTIVATED ISOBARIC PARTIAL STRUCTURE COMPACTION" OF WATER AS A SOLUTE IN SOME ALKANOLS AND ALKYLAMINES

E. V. Ivanov<sup>1</sup>, E. Yu. Lebedeva<sup>1</sup>, A. A. Pakina<sup>2</sup>, N. G. Ivanova<sup>3</sup>

Evgeny V. Ivanov, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher; Elena Yu. Lebedeva, Candidate of Chemical Sciences, Researcher; Arina A. Pakina, Student; Nadezhda G. Ivanova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

<sup>1</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia, [evi@isc-ras.ru](mailto:evi@isc-ras.ru), [eyl@isc-ras.ru](mailto:eyl@isc-ras.ru)

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, [arinapakina22@gmail.com](mailto:arinapakina22@gmail.com)

<sup>3</sup>V.I. Lenin Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russia, [nadezhda.ing@gmail.com](mailto:nadezhda.ing@gmail.com)

**Keywords:** dissolved water, solvation, methanol, tert-butanol, tert-pentanol, tert-butylamine, ethylenediamine, standard molar volumes, negative partial molar expandability

**Abstract.** This review summarises the data available in the literature. It also includes the authors' published results of precision densimetric measurements. The research concerns with the physically unusual phenomenon of "thermally activated isobaric partial densification of the structure" (TIPCS) of dissolved water, or its so-called "negative partial molar expandability" (NPEA) in several organic solvents. They contain amphiprotion hydroxyl-containing media of three alcohols: methyl alcohol (MA), tertiary butyl alcohol (TBAlcohol), and amyl or pentyl alcohol (TPA), so asprotophilic media of two amines: tert-butylamine (TBAmine) and ethylenediamine (EDA). The discussed TIPCS phenomenon, associated with a decrease in the standard (partial at infinite dilution) volume of solvated water with increasing temperature, was discovered about half a century ago in alkanol solutions of H<sub>2</sub>O and recently - in water-containing media of alkylamines. However, nowadays this extraordinary effect has not yet found its physically based interpretation. It allows ones to predict the possibility of TIPCS occurrence in the binary liquid-phase system specifically selected for the study. Our comprehensive data analysis allowed us to make several inferences regarding the main characteristics of a standard solution of H<sub>2</sub>O in an organic solvent. They cause extraordinary changes in the volume of the formed solvatocomplex of water under the influence of increasing temperature. Firstly, the energy parameters of the intermolecular interaction (relative affinity) water-solvent noticeably dominate over those of the solvent-solvent interaction. Those differences become more evident with increasing temperature. Secondly, a higher rate of thermal expansion of the organic solvent structure in volume (inbulk) is found than influence of temperature on structural packing of the resulting mixed molecular aggregate or water solvates complex. Thirdly, the difference in the parameters of water-solvent and solvent-solvent interactions depends not only on the proton-donor/acceptor properties of the molecules contacting in solution, but also on the configuration of the structural packing of the solvating medium. It determines the nature of steric hindrances to the formation of H-bonds. Therefore, the absolute values of the mentioned parameters



of relative affinity at 298.15 K increase in the series: MA  $\ll$  EDA  $\approx$  TBAmine  $<$  TPAalcohol  $<$  TBAmine. It can indicate a relative strengthening of the specific interaction (mainly through the formation of hydrogen bonds) between the molecules of water and amphiprotic or protophilic solvent in the above sequence. Indeed, difference in the solvent-solvent and water-solvent hydrogen bonding energies in the discussed liquid media of alkylamines (TBAmine and EDA) and tertiary isomeric alkanols (TBAlcohol and TPA) - with the most evident basicity - turned out to be noticeably larger than in the structural packing of water methanol solution. The ability of the components to specific interactions is quite comparable in those compounds.

---

**For citation:**

Ivanov, E.V., Lebedeva, E.Yu., Pakina, A.A. & Ivanova, N.G. (2024) Comparative description of the extraordinary phenomenon "thermally activated isobaric partial structure compaction" of water as a solute in some alkanols and alkylamines, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 5(1), pp. 85-106 [online] Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

## Introduction

The structural uniqueness of liquid water (or its hydrogen/oxygen isotopologue) as an individual (*unary*) solvent is based on the ability of its molecules to form a spatially coordinated continuous (continuum) three-dimensional grid of various hydrogen bonds configurations [1]. The anomalous change in the volumetric properties of the aqueous medium at low temperatures is one of the most interesting in terms of the occurrence of 3D water structure features in specific (via H-bonding) intermolecular interactions. According to it, the structure of liquid-phase water undergoes such a transformation with increasing temperature, resulting in the maximum density or minimum molar volume ( $V_w$ ) of the solvent under study. Moreover, the phenomenon of decrease  $V_w$  with increasing temperature, or so-called "negative expansion" of the structural packing, for normal (protium) water is observed in a very narrow temperature range from 273.15 to 277.13 K for normal (protium) water. This temperature range becomes wider during the transition to deuterium ( $D_2O$ ) and tritium ( $T_2O$ ) waters, amounting to (276.97-284.34) K and (277.63-286.55) K, respectively [2-7]. The same applies to "heavy oxygen" ( $-^{17}O$ ,  $-^{18}O$ ) or "mixed" isotopologues of water [4, 5]. The presence of the density maximum indicates that each of the isotopologues of liquid water is not a simple one-component system. Therefore, various models of the heterogeneous structure of the aqueous medium have been actively discussed in the literature for many years [7-13]. Anomalous water properties in the currently available modeling approaches are most often associated with two forms of local structures or clusters. The *high-density* form is characterized by the presence of a noticeably less developed hydrogen bonding network than the corresponding *low-density* form. The thermally activated equilibrium between the two mentioned structural forms is a prerequisite for anomalies in the variation of both density and molar volume of water; it corresponds with correlations of hydrogen bonds characterizing the tetrahedral network, due to the tetrahedrally coordinated or *open* structure of the aqueous matrix [11-13].

The term "negative thermal expansion" (NTE) has been widely used in scientific literature since the late 80-es of the XX century [14]. Before, the discussed unusual volumetric effect



was referred to as "contraction upon heating" one. It has been repeatedly noted in the literature that, from a purely physical point of view, the abbreviation NTE does not seem reasonable one [2, 15-17]. The process of volumetric liquid (solid) expansion at constant pressure should be formally associated with positive thermodynamic quantities  $E_p = \alpha_p V = (\partial V / \partial T)_p$ , where  $E_p$  and  $\alpha_p$  are isobar molar expandability and thermal expansion coefficient, respectively. However, the NTE term is nowadays generally accepted in the scientific community for the study of compounds characterized by a decrease of both linear and bulk parameters with increasing temperature. The inner mechanisms of NTE occurrence are very specific and are overwhelmingly described for solid-phase (crystalline, hybrid, amorphous or polymeric) materials [2]. As mentioned above, liquid water has similar properties among unary solvents, but in a very narrow temperature range.

However, except for liquid protonated water ( $H_2O$ ) and its isotopologues, this anomaly in the change of molar volume is also characteristic of the liquid helium isotope  $^4He$ . Its density due to the phenomenon of superfluidity (in cryogenic conditions) is maximal at 2.17 K [18]. Moreover, in our previous papers on the issue [1, 2, 7, 15-17, 19, 20], we consider the NTE effects observed in binary liquid-phase systems. Such systems are exclusively only under "ordinary" conditions, i.e., at temperatures higher than  $T = 273.15$  K, and atmospheric pressure ( $p \sim 0.1$  MPa). It is caused by the conditions of "flow" of most biochemical and technologically important processes. Indeed, the properties and state of the water component presence plays a determining role in them [1, 7, 21-25]. As we noted earlier [1], the presence (and sometimes absence) of water impurities in the reaction medium can have quite serious consequences. Water as a dissolved substance loses its characteristic or fishnet structure, and many unique properties. In this case, molecules, associates or clusters of the aqueous component exert a significant perturbing influence on the "solvate environment". It causes the emergence of a qualitatively new solvent with physicochemical and thermodynamic properties different from those of anhydrous organic medium [1, 7, 15-17, 19, 23-27].

In turn, the structural behaviour of water in the case of its extremely low content in some amphiprotic organic solvents with absence of 3D-network of hydrogen bonds typical for aqueous medium remains still understudied. It concerns the manifestation of an unusual physical effect of the decrease of the water partial molar volume or its so-called "negative partial molar volume expansion" (NPME) with increasing temperature as a dissolved substance in some solvating media. The considered phenomenon of "compression" of the standard  $V_2^\circ$  (partial  $\bar{V}_2^\infty$  or apparent  $V_{\phi,2}^\infty$  at infinite dilution) molar volume of the dissolved substance at increasing temperature was discovered about 50 years ago during the experiments on solution of water in *tertiary* butyl alcohol (TBS), and during solution of water and urea solutions in methyl alcohol (MA) [28-31]. Further precision densimetric studies [7, 15, 19, 20, 32-40] confirmed the validity of the earlier conclusions on the atypical change in the volume taken up by a mole of water molecules being solvated in the medium of the above-mentioned alkanols. Moreover, the existence of a negative derivative  $(\partial V_w^\circ / \partial T)_p$  for water dissolved in tertiary amyl or *tert*-pentyl alcohol (TPA) was established [41]. However, the negative value  $E_{p,w}^\circ$  reflecting the NPME phenomenon is observed only in the temperature range up to  $T \approx 300$  K.



The standard molar expandability of water dissolved in TPA changes its sign from negative to positive above this value. The recent results of densimetric study of water solutions in protophilic solvating media of two alkylamines, *tertiary* butyl amine (TBA) and ethylenediamine (EDA) are of particular interest [17, 42, 43]. Indeed, E. V. Ivanov, E. Yu. Lebedeva, A. A. Pakina, N. G. Ivanova, G.I. Egorov, and researchers from the Institute of Chemical Research of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia [17, 43] contribute into the establishment and interpretation of this unusual phenomenon in water-containing alkylamines. The following sections of this paper concern detected NPME phenomenon. It also considers behavior of water dissolved in TBAmine and EDA; it shows the most pronounced "loss" of volume, reaching more than  $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  at  $T > 290 \text{ K}$  {in the case of the system (TBAmine + H<sub>2</sub>O) [17]}.

However, study of the state and solvation of water molecules in the liquid alkanols and alkylamines, the nature of the effect of the water component in micro quantities on the structural packing and thermodynamic characteristics of the surrounding solvent is an urgent task of both solution physicochemistry. The modern technologies concerning non-aqueous systems include technological processes of separation and extraction of liquid systems aimed at obtaining especially pure compounds. In terms of biochemistry and physiology, the NPME presents in standard solutions of urea (M) in the same organic media (water-containing systems) [2, 16, 28, 44, 45]. It confirms research results (see [46-54]) on the high degree of complementarity of the M structures formed in aqueous solutions. On the other hand, it indicates the indispensability of M as the major metabolite in physiologically important processes occurring in the living organisms. Nevertheless, we do not consider this issue; it is quite complicate and requires special attention.

Indeed, available in the literature data on the volumetric properties and structural state of infinitely dilute (standard) solutions of water in methanol, *tert*-butanol, *tert*-pentanol, and alkylamine media allow us to dwell on the fundamentally important problem of terminological description of the phenomenon under study. The term "negative partial molar expandability" with the corresponding abbreviation NPME was introduced by E.V. Ivanov, E.Y. Lebedeva, and V.K. Abrosimov [15]. Notwithstanding, they [15] believed this term is formal; it should be used with a sufficient degree of caution, "quoted" in the absence of other, more physically reasonable definition of the considered volumetric effect. According to it, replacing of the unary solvent with the OTR effect (see above) by a binary solution infinitely diluted to one of its components causes controversial effect. In such a (two-component) system, only the partial or apparent molar volume of the dissolved substance  $\bar{V}_w^\infty = V_{\phi,w}^\infty (\equiv V_w^\circ)$  shows a tendency to decrease with increasing temperature. In other words, the volume occupied by one mole of dissolved water (as a structural unit of the solution) under the condition of complete exclusion of interaction between H<sub>2</sub>O molecules should hypothetically decrease against the background of thermally expanding solvating medium *inbulk* (in the solvent volume). It constitutes a certain "absurdity" of the term OPMR [2, 55].

Therefore, we attempted to change this situation [2, 16, 17, 45, 56] in accordance with ideas of normal (i.e., positive in sign) isobaric thermal expandability of solution itself and its components, using known thermodynamic and semiempirical model approximations





[7, 57-59]. Moreover, we found that the main reason for the decrease  $V_w^\circ$  with increasing temperature (or the presence of a negative sign at  $E_{p,w}^\circ$ ) is the difference in the rate of volumetric expansion of the amphiprotic solvent structural packing in the solvate environment of the dissolved substance and in the volume of the formed standard solution. As a consequence, the effect of relative "compression" or, more precisely, compaction of the local mixed aggregate structure (solvatocomplex of water) against the background of thermoactivated "loosening" of the molecular packing of the *bulk* solvent appears. Therefore, we will use the term - *thermoactivated isobaric partial compaction of the structure* of the formed solvate complex (abbreviated as TIPCS).

### **Discussion of the study results on the TIPCS phenomenon in standard water solutions**

We believe, it is impossible to analyse structural and energetic transformations accompanying the TIPCS phenomenon, occurring in the liquid amphiprotic organic solvent under the influence of water molecules dissolved (solvated) in it without consideration of physicochemical and thermodynamic properties of formed standard binary solution and its components. According to the IUPAC recommendations [60-62], the *standard state* postulates the hypothetical existence of the dissolved substance molecules (in our case, water) surrounded by an infinitely large number of solvent molecules exclusively in monomeric form. Obviously, there are no concentration-dependent water-water interactions in this solution. All the volumetric (structural) changes take place only in the surrounding solvating medium under the influence of the force field of the solute molecule. This solute molecule should remain virtually incompressible. This assumption greatly facilitates the interpretation of structural and thermodynamic effects induced by interactions in a water-containing organic medium [1, 7, 37, 38, 63]. Since the process of water "depolymerization" is directly related to the chemical nature of the solvent (or solvating) organic medium. Its molecular structure and ability to donor-acceptor and/or other interactions, allows us to consider the main characteristics of the selected amphiprotic solvents in which the TIPCS effect is observed.

### **Comparative analysis of amphiprotic organic solvents characterized by the presence of the TIPCS or "negative partial molar expansion" effect of the solvated aqueous component**

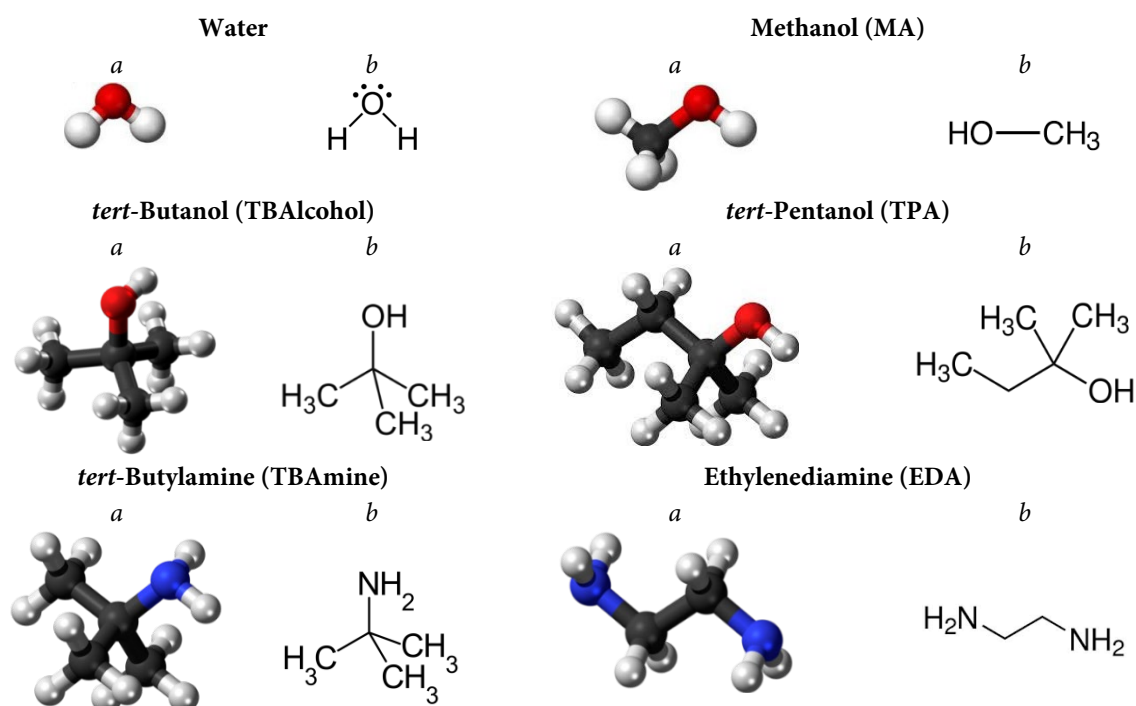
According to the generally accepted classification [64, 65] based on the Lewis acid-base theory and the Brønsted-Lowry protolytic theory, the *amphiprotion* solvents we consider are conditionally divided into *amphiprotion hydroxyl-containing solvents* (MA, TBAcohol, and TPA), including water, and *protophilic H-bond donors* (TBAmine and EDA). The amphiprotic acidic and basic media include subgroups of solvents with high dielectric constant  $\epsilon^*$  (water and MS) and low dielectric constant  $\epsilon^*$  (TBA and TPA). Predominantly basic protophilic liquid media of amines (TBAmine and EDA) are also characterized by very low values  $\epsilon^*$  (Table 1).

**Table 1.** Basic properties of the considered amphiprotic solvents at  $T = 298.15$  K,  $p = 101325$  Pa

Qualitative data	Water	MA	TBAlcohol	TPA	TBAmine	EDA
Molecular gross formula	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
Molar mass $M^*$ , g·mol <sup>-1</sup>	18.015	32.042	74.123	88.150	73.138	60.099
Melting temperature $T_{m,p}^*$ , K	273.15	175.5	298.8	264.2	206.2	284.3
Boiling temperature $T_{b,p}^*$ , K	373.15	337.8	355.5	375.2	317.6	391.2
Molar volume $V_m^*$ , cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	18.069	40.747	95.103	109.62	106.47	67.376
Van der Waals volume $V_{vdw}$ , cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	12.4	21.7	52.3	62.6	54.3	41.5
Relative packing of molecules, $V_{vdw}/V_m^*$	0.686	0.533	0.550	0.571	0.510	0.616
Volume expansion coefficient $10^3 \alpha_p^*$ , K <sup>-1</sup>	0.2571	1.132	1.299	1.059	1.556	1.054
Isothermal compressibility coefficient $10^{10} \beta_T^*$ , Pa <sup>-1</sup>	4.524	12.48	12.45	11.12	16.69	5.08
Enthalpy of evaporation $\Delta_{vap} H_m^*$ , kJ·mol <sup>-1</sup>	43.99	37.43	46.94	50.30	29.71	46.00
Isobaric heat capacity $C_{p,m}^*$ , J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	75.299	80.35	221.88	248.86	191.71	172.59
Relative dielectric permittivity $\epsilon^*$	78.30	32.63	12.20	5.82	4.13	12.60
Dipole moment of the molecule $\mu^*$ , D	1.84	2.87	1.66	1.70	1.29	1.90
Electrostatic factor, $\epsilon^* \mu^*$ , D	144.1	93.65	20.25	9.89	5.33	23.94
Index of Refraction, $n_D^*$	1.3325	1.3266	1.3852	1.4049	1.3776	1.4540
Molecular polarizability $10^{24} \alpha_0^*$ , cm <sup>3</sup>	1.465	3.26	8.82	10.64	9.69	7.21
Donor number (according to Gutman) $DN$ , kcal·mol <sup>-1</sup>	18.0	19.0	38.0	44.0	57.0	55.0
Acceptor number (according to Gutmann) $AN$	54.8	41.3	27.1	22.2	(6,70)	20.9
Parameter of "structurability" (according to Otaki) $S_p$	19.3	8.6	~ 0	1.7	(-3.5)	2.2
Specific interaction energy, kJ·mol <sup>-1</sup>	38.45	23.93	14.78	16.70	(-2.36)	1.84
Non-specific interaction energy, kJ·mol <sup>-1</sup>	3.06	11.02	29.68	31.13	29.59	41.68

**Notice.** Data for TBAlcohol are given at  $T = 299.15$  K. 1 Debye (D) =  $3.33564 \times 10^{-30}$  Coulomb (C)·m

Table 1 presents the main physicochemical and thermodynamic properties of the considered organic solvents. They include those directly related to the ability to interact with the molecules of water dissolved in them. In addition, Figure 1 demonstrates the specific features of the molecular structure comprising the structural packing of each of the liquid media listed in the table.



**Fig. 1.** 3D (a) and 2D (b) structural representations of the considered amphiprotic solvents molecules including water



According to Table 2, the numerical values presented are the "weighted averages" based on the systematization of compiled literature data for each of the listed solvent characteristics [7, 16, 17, 19, 24, 31-33, 38-43, 45, 64-71]. The table also includes semiempirical parameters based on various modelling approaches or formally evaluating scales along with experimentally determined properties. These include donor-acceptor numbers of solvents ( $AN$  and  $DN_{(SbCl_5)}$ ), *structurization parameters* ( $S_p$ ), and energy characteristics of intermolecular interactions of different nature. Further, Table 1 presents the energies of specific interaction  $U_{sp}$  (through strong dipole-dipole contacts or hydrogen bonds) and nonspecific contacts  $U_{nsp}$  (through *universal* or van der Waals forces). This principle of total energy of intermolecular interaction separation  $U_{tot} = U_{sp} + U_{nsp}$  in a unary fluid is based on the concept of Dack [70]. According to the conclusions of [70],  $p_{coh}$ , where  $U_{tot} \equiv p_{coh}V_m^* = \Delta_{vap}H_m^{*,\circ} - RT$  is the cohesion energy density. One of the fundamental thermodynamic relations of Maxwell, linking the internal pressure of a liquid  $U_{tot}$  with its internal energy  $p_{int}U$ , is used to express the nonspecific component of the quantity:  $p_{int} = (\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p \approx \alpha_p^* T / \beta_T^*$ , where  $p$  is the external pressure at  $p_{int} \gg p$ . Hence,  $U_{sp} = \Delta_{vap}H_m^{*,\circ} - RT - (V_m^* \alpha_p^* T / \beta_T^*) [\equiv U_{nsp}]$  (see Table 1). The dimensionless *structurization*  $S_p$  parameter in Table 1 proposed by Otaki [71] is treated quite differently. The concept of [71] supposes the value  $\Delta_{vap}H_m^{*,\circ}$  consists of the donor-acceptor interaction energies  $DA$ . They can be assessed through the Gutmann numbers ( $AN$  and  $DN$  in Table 1), and other interactions related to van der Waals interactions -  $VDW$ . In addition, the contribution of the  $STR$  interaction energy due to the spatially three-dimensional ordering of molecules in the structural packing of the liquid is also taken into account. The values of  $DA / (kJ \cdot mol^{-1})$  are postulated as corresponding to the expression:  $4.18 \times 10^{-2} \cdot f_{DA} \cdot DN \cdot AN$ , where the parameter  $f_{DA}$  is assumed to be 0.5 for water and 0.6 for the other amphiprot solvents. The values of  $VDW / (kJ \cdot mol^{-1})$  are assessed by assuming that this contribution  $S_p$  is identical to the value of  $0.222V_m^* / (cm^3)$ , which is proportional to the enthalpy of vaporization (in  $kJ \cdot mol^{-1}$ ) of the corresponding (by molar volume)  $n$ -alkane at  $T = 298.15$  K. In this case,  $S_p \equiv STR / (kJ \cdot mol^{-1}) = \Delta_{vap}H_m^{*,\circ} - 0.0418 \cdot f_{DA} (AN \times DN) - 0.222V_m^*$  [71].

Consequently, the liquid-phase media of water and MA appear to be the most structured (in terms of the spatial distribution of molecules and the strength of the hydrogen bonds formed). In these solvents, a clear dominance of the contribution  $U_{sp}$  with high values of the electrostatic factor  $\varepsilon^* \mu^*$  is observed (see Table 1). On the other hand, *tert*-alkanols (TBAlcohol and TPA) are comparable in ratio  $U_{sp} / U_{nsp}$  and magnitude  $S_p$  with similar characteristics for aprotic dipolar media of organic nature [1]. The corresponding results for alkylamines (TBAmine and EDA) indicate the problematic use of the above models (see table 1). Apparently, this is due both to difficulties in determining the acceptor and donor numbers [66, 67], and to the presence of a noticeable scatter in the available literature values of the "force" (energy) characteristics, especially for the liquid-phase TBAmine medium [64-69].

In this context, a comparative analysis of both individual properties (as presented in Table 1) and their totality for the amphiprotic solvents discussed seems more appropriate. According to [72, 73], considering the "isothermal bulk compression modulus"  $K_T = 1 / \beta_T^*$  as a measure of the elasticity of the spatial H-bond grid, allows us to conclude that the molecular packages forming the liquid media of water and EDA are similar ones (see Table 1). Formally, a necessary condition for the emergence of a three-dimensional (tetrahedrally coordinated) hydrogen



bonding network is the presence of two electron-donor and two electron-acceptor centers in the solvent molecule [72]. H<sub>2</sub>O and EDA molecules, unlike molecules of other solvents in Table 1, satisfy these requirements. This largely predetermines the "water-like" behaviour of the indicated diamine in a number of properties, such as  $\Delta_{\text{vap}}H_m^{*,\circ}$ ,  $V_{\text{vdw}}/V_m^*\mu^*$ , specific heat capacity  $c_p = C_{p,m}^*/M^*$ , the relatively low value  $\alpha_p^*$ , and rather high electrostatic factor (see Table 1). In contrast, the structure of *tert*-butyl monoamine appears rather loose with a low electrostatic field around the molecules. It indicates a predominantly universal character of the intermolecular interactions in the TBA liquid medium. According to Table 1, molecules of methanol and *tertiary* isomeric alcohols (TBA Alcohol and TBP) form strong hydrogen bonds with their surroundings. However, in the first case (MA) this ability is very evident; in the second case the so-called *steric factor* is evident (especially in the case of TBA Alcohol). It is due to structural-packaging mismatches for the realization of directed (specific) intermolecular contacts.

These inferences are largely confirmed by the results of computer modelling and structural (spectroscopic) studies of the solvents under study. According to the simple *grid model* [74], the local orientational ordering of molecules in liquid methanol corresponds to association in zigzag chain clusters. The cluster shape in TBA Alcohol represents a large variety of branched structural formations, including cyclic structure (up to hexamers) [75]. Therefore, the isobaric heat capacity of TBA Alcohol shows a markedly more evident variability with temperature than that observed for unbranched MA [75, 76]. The transition from TBA Alcohol to TPA entails an increase in steric effects due to the greater number of possible structural conformations in the liquid medium of the latter alkanols (based on the results of calculations using *density functional theory*) [77] in spite of insignificant differences in their basic thermodynamic properties (see Table 1). Meanwhile, TPA remains liquid up to temperatures below  $T = 273.15$  K. It makes this alcohol a useful alternative to *tert*-butanol in the study of water solvation effects. As in the case of TBA Alcohol and TPA, *gosh* conformational interactions play an important role in the energetic stabilization of the liquid EDA structure [78-80]. The possibility of formation of two strong and two weak hydrogen bonds through each nitrogen atom predicted in [78, 79] confirms the above assumption on the presence of a three-dimensional branched network of H-bonds in diamine liquid medium. Meanwhile, it is less pronounced one than in water [80]. In turn, the steric factor causes a marked decrease in the basicity (electron-donating ability) of TBAmine, as compared to isomeric *n*- and 2-butylamines [81]. It is one of the most probable reasons for insignificant specific component in the total interaction energy between its molecules in the condensed state (see Table 1).

### **Results of densimetric study of water volumetric properties as a dissolved substance in amphiprotic organic media with experimentally determined TIPCS effect**

The structural and thermodynamic properties of amphiprotic organic solvents (see Table 1) are directly related to their characteristics in extremely dilute (or standard) relative to water solutions [7, 15, 17, 19-25, 31-43, 70, 82]. As mentioned above, the considered solvating media are used in a number of technological processes and experimental devices, which are associated



with the presence of traces of water in them (often in the form of atmospheric moisture). As a result, obtaining reliable information on the thermodynamic and structural properties of such (binary) liquid systems is a prerequisite for the successful realization of the practical and theoretical tasks. In accordance with Table 1, the intensity and direction of structural changes and intermolecular interactions in each amphiprot medium under the influence of dissolved water molecules depend on the donor-acceptor, electrostatic properties of the solvate environment, and largely on the structure (packing) of the latter. Table 2 shows results of the densimetric study of water solutions in the organic solvating media.

**Table 2.** Available information in the literature on standard (partial) molar volumes of water ( $V_w^\circ$ ,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) in the studied amphiprot solvents at different temperatures ( $T$ ) and  $p = 0.1$  MPa

$T$ , K	MA	TBAcohol	TPA	TBAmine	EDA
278.15	<i>14.72 ± 0.02</i> [15], 14.54 ± 0.02 [19, 20], 14.55 ± 0.03 [31], 14.73 ± 0.03 [32], 14.71 ± 0.04 [34]	-	<i>15.24 ± 0.05</i> [41]	<i>9.41 ± 0.02</i> [17]	13.14 ± 0.03 [43] (extrapolation $\bar{V}_w$ from mixtures to "pure" EDA)
283.15	-	-	-	<i>9.27 ± 0.02</i> [17]	-
288.15	<i>14.59 ± 0.02</i> [15], 14.43 ± 0.03 [19, 20], 14.44 ± 0.06 [31], 14.67 ± 0.03 [32]	17.73 ± 0.05 [36] (extrapolation $\bar{V}_w$ from mixtures to "pure" TBAcohol)	<i>14.68 ± 0.05</i> [41]	<i>9.08 ± 0.02</i> [17], 5.06 ± 0.05 [36]	12.43 ± 0.03 [43], 11.81 ± 0.10 [42]
293.15	-	-	-	<i>8.96 ± 0.02</i> [17], 4.75 ± 0.05 [36]	11.16 ± 0.10 [42]
298.15	<i>14.47 ± 0.02</i> [15], 14.35 ± 0.02 [19, 20], 14.41 ± 0.02 [31], 14.48 ± 0.03 [32], 14.49 ± 0.07 [34]	16.87 ± 0.05 [36] (extrapolation $\bar{V}_w$ from mixtures to "pure" TBAcohol)	<i>14.56 ± 0.05</i> [41]	<i>8.82 ± 0.02</i> [17], 4.53 ± 0.05 [36]	12.30 ± 0.03 [43], 11.50 ± 0.10 [42]
299.15	-	17.06 ± 0.02 [15], 17.07 ± 0.03 [33], 16.61 ± 0.03 [39]	-	-	-
303.15	-	16.85 ± 0.02 [15], 16.80 ± 0.03 [33], 16.31 ± 0.03 [39]	-	<i>8.68 ± 0.02</i> [17], 4.48 ± 0.05 [36]	11.75 ± 0.10 [42]
308.15	<i>14.34 ± 0.02</i> [15], 14.24 ± 0.02 [19, 20], 14.34 ± 0.03 [31], 14.29 ± 0.03 [32]	16.58 ± 0.02 [15], 16.56 ± 0.03 [33], 16.60 ± 0.05 [36], 15.63 ± 0.03 [39]	<i>14.61 ± 0.05</i> [41]	4.34 ± 0.05 [36]	12.24 ± 0.03 [43], 11.72 ± 0.10 [42]
313.15	-	16.32 ± 0.02 [15], 16.30 ± 0.03 [33], 15.44 ± 0.03 [39]	-	-	11.71 ± 0.10 [42]
318.15	<i>14.21 ± 0.02</i> [15], 14.14 ± 0.03 [19, 20], 14.23 ± 0.02 [31], 14.19 ± 0.03 [32], 14.20 ± 0.04 [34]	16.05 ± 0.02 [15], 16.05 ± 0.03 [33], 16.17 ± 0.05 [36], 15.16 ± 0.03 [39]	<i>14.70 ± 0.05</i> [41]	-	11.69 ± 0.10 [42]
323.15	-	14.58 ± 0.03 [39]	-	-	12.13 ± 0.03 [43], 11.73 ± 0.10 [42]
328.15	-	-	-	-	11.72 ± 0.10 [42]
333.15	-	13.95 ± 0.03 [39]	-	-	12.03 ± 0.03 [43], 11.73 ± 0.10 [42]

**Notice.** The italicized values are those we used for further analysis. Molar volumes of water  $V_w^*$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [5, 7, 24]: 18.016 (278.15 K); 18.021 (283.15 K); 18.031 (288.15 K); 18.048 (293.15 K); 18.069 (298.15 K); 18.094 (303.15 K); 18.123 (308.15 K); 18.157 (313.15 K); 18.193 (318.15 K); 18.233 (323.15 K); 18.276 (328.15 K) and 18.323 (333.15 K).



The values  $V_w^\circ$  in most of the literature sources cited in Table 2 were calculated using the traditional procedure of extrapolation of the concentration dependence of the apparent molar volume  $V_{\phi,w}$  to the state of infinite dilution of the solution aqueous component. We use the procedure of either linear or polynomial MNC regression analysis. It allows us to describe (recover) the experimentally obtained functions  $V_{\phi,w} - m$ , where  $m$  is the molality of the solution. At the same time, the existing limitations for accurate determination  $V_{\phi,w}(m)$  by the densimetric method in the region of compositions with extremely low dissolved matter content are known to cause negative consequences [83, 84]. Specifically,  $V_{\phi,w} \rightarrow \pm\infty$  at  $m \rightarrow 0$ . In other words, there is the so-called "gramophone tube" effect of estimation errors  $V_{\phi,w}(m)$  due to a sharp increase in the statistical weight of this quantity in the high dilution region with respect to the dissolved component [84].

According to Table 2, only the values  $V_w^\circ$  for MA and TBAcohol correspond quite well, perhaps, except for the results borrowed from [19, 20, 39]. The corresponding values for the system (TPAcohol + H<sub>2</sub>O) are known to date only due to a single publication by Sakurai [41]. The same applies to the authors [43] study on the volumetric properties of water solutions in EDA, considering the absence of regularity in the temperature-dependent change  $V_w^\circ$  in the above diamine according to Waltz et al. [42]. As for the available values  $V_w^\circ(T)$  in *tert*-butyl amine, the results of the authors [36] seem to be absurd because of unrealistically large losses in the molar volume of water ( $V_w^*$ ) during its dissolution in TBAmine (see Table 2). Thus, according to [36], these losses, which are about 13 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup> at  $T = 288$  K, increase to  $\sim 13.8$  cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup> when the temperature increases to 308 K (see Table 2). The reason for the "detection" of such significant volume effects in [36] obviously is due to the authors' insufficient control of residual water in the TBAmine medium. This causes noticeable decrease in the calculated values  $V_{\phi,w}(m)$  and, as a consequence, a significant underestimation of the extrapolated value ( $V_w^\circ$ ). The experimental procedure of density measurement related to both the sensitivity of the densimeter and the reproducibility of the obtained data [83, 84].

It is important to take concern the conditions ensuring the reliability of obtaining  $V_w^\circ$  amphiprotic organic media of different nature in the experimental study when performing a comparative analysis of the volumetric effects of water dissolution. We will consider (italicized in Table 2) the results of [41, 43] for the systems (TPA + H<sub>2</sub>O) and (EDA + H<sub>2</sub>O), and data of some researches [15, 17]. Those were obtained for water solutions in highly purified MA, TBAcohol and TBAmine using a rational procedure of calculation  $V_w^\circ$ . The latter is based on the use of the solvomolar concentration scale  $sm$  [15-17, 45, 83-86] as a reference value in calculating  $V_{\phi,w}$  the total volume of solution  $V_s$ :

$$V_s(sm) = (55,50843M_a^* + smM_w^*)\rho_s^{-1} = V_s^\circ + V_{\phi,w}sm, \quad (1)$$

where  $M_w^*$  and  $M_a^*$  are the molar masses of water (w) and amphiprotic organic solvent (a), respectively;  $\rho_s$  is the density of the solution;  $V_s^\circ = 55,50843V_a^*$  is the total volume of the solution at  $sm \rightarrow 0$  (here  $V_a^* = M_a^*/\rho_a^*$ , the total volume of the solvent). Notably, unlike the "traditional" way of calculating the value  $V_{\phi,w}\{= M_w^*/\rho_s - 10^3(\rho_s - \rho_a^*)/(m\rho_s\rho_a^*)\}$  [84], the experimental value  $\rho_s$  in equation (1) is used once. The normalizing multiplier 55.50843, equal to the number of moles of H<sub>2</sub>O in 1 kg of water, is used so that *in the dimensionless* (by definition) scale  $sm$  the ratio of the dissolved substance quantity ( $n_w$  mole) to the solvent



quantity ( $n_a$  mole) remains the same as in aqueous solution, where the concentrations  $m$  and  $sm$  numerically coincide [83, 84, 86].

We applied the relation [16, 17, 85], which expresses the excess molar volume of the water solution in the selected amphiprotic solvent  $V_s^E$  relative to 55.50843 moles of the latter one, for the calculation  $V_w^\circ$  within the considered following procedure:

$$V_s^E(sm) = V_s(sm) - V_s^\circ - V_w^\circ sm = (V_{\phi,w} - V_w^\circ)sm. \quad (2)$$

The value  $V_s^E$  in dilute solutions can be replaced by a virial series expansion in powers  $sm$  [85, 87]:

$$V_s^E(sm) = v_{ww}sm + v_{www}sm^2 + \dots \quad (3)$$

Transforming equations (2) and (3) with respect to  $V_{\phi,w}(sm)$  in equation (1) provides a relatively simple relation for determining  $V_w^\circ$ :

$$V_s(sm) - V_s^\circ = V_{\phi,w}sm = V_w^\circ sm + v_{ww}sm^2 + v_{www}sm^3 + \dots \quad (4)$$

The coefficients  $v_{ww}$  and  $v_{www}$ , within the "formalism" of the Macmillan-Mayer solution theory [85, 87], represent the bulk contributions to the value  $V_{\phi,w}$  {equation (4)} from solvent-induced pairwise and ternary (crossing) w-w interactions. Considering the densimetric studies, we used rather dilute water solutions compiled in Table 2. Moreover, we calculated the values  $V_w^\circ$  mainly (except for the methanol water solution) according to equation (4) without taking into account the negligibly small (according to the criterion evaluation results) parameter  $v_{www}$ .

The main advantage of a rational approach to estimation  $V_w^\circ$  based on equation (4) and the solvomolar concentration scale is the replacement of the extrapolation procedure by an interpolation one. The values  $V_{\phi,w}(sm)$  in the region of sufficiently high dilutions are within a narrow confidence interval with respect to the line crossing the ordinate axis at a known point:  $V_s^\circ = 55,50843V_a^*$ , which is set in advance. This fact practically eliminates the influence of the "gramophone pipe" effect mentioned above, caused by the catastrophic increase in determination errors  $V_{\phi,w}$  at  $sm \rightarrow 0$ .

### **Influence of the amphiprotion or protophilic solvent nature and temperature on the volumetric effects of water dissolution, related to the TIPCS phenomenon**

We will analyze the above equation (4) to realise the negative sign of  $E_{p,w}^\circ = (\partial V_w^\circ / \partial T)_p$  or the TIPCS phenomenon. Having differentiated all its parts by temperature, the following inequalities can be compiled for the limiting case ( $sm \rightarrow 0$ ):

$$(\partial V_w^\circ / \partial T)_p > 0 \text{ at } (\partial V_s / \partial T)_p - (\partial V_s^\circ / \partial T)_p > 0, \quad (5)$$

on the other side,

$$(\partial V_w^\circ / \partial T)_p < 0 \text{ at } (\partial V_s / \partial T)_p - (\partial V_s^\circ / \partial T)_p < 0. \quad (6)$$

The above conclusion were made on the basis of thermodynamic inequality (6). It possesses the structural packages of amphiprotic organic solvents given in Tables 1 and 2 in the presence of water molecules dissolved in them become less expandable under the influence of increasing temperature. However, this particular research concerns the local



structural aggregates or solvatocomplexes formed by water molecules in the medium of a particular solvent under the condition of infinite dilution.

A similar conclusion is suggested in the case of detailing one of the most famous thermodynamic Maxwell's cross-ratios [17, 35]:

$$-(\partial V_w^\circ / \partial T)_p = -E_{p,w}^\circ = (\partial S_w^\circ / \partial p)_T, \quad (7)$$

where  $S_w^\circ$  is the standard (partial) molar entropy of the solvated substance. The negative sign at  $E_{p,w}^\circ$  should correspond to the increase in  $S_w^\circ$ . It is due to the structurization of the amphiprotic solvent surrounding the water molecule under the influence of increasing pressure, as follows from equation (7). Therefore, the water-solvent bonds formed in the standard solution should be stronger than those in the *inbulk* solvent.

Table 3 contains the values  $E_{p,w}^\circ$  for the compared organic media.

**Table 3.** Standard (partial) molar expandabilities of water ( $E_{p,w}^\circ$ ,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) in amphiprotic solvents, estimated for the corresponding temperature intervals (see Table 2), at  $p = 0.1$  MPa

T, K	MA	TBAlcohol	TPA	TBAmine	EDA
278.15	$-0.0127 \pm 0.0003$	-	$-0.1120 \pm 0.0030$	$-0.0241 \pm 0.0023$	-
288.15		-	$-0.0241 \pm 0.0030$		
298.15		$-0.0531 \pm 0.0006$	$-0.0017 \pm 0.0030$	$-0.0017 \pm 0.0030$	$-0.0084 \pm 0.0018$
308.15				$0.0075 \pm 0.0030$	
318.15				$0.0123 \pm 0.0030$	

**Notice.** Values of expandability of water in TBAlcohol are given at temperatures from 299.15 K. For the system (TBAmine + H<sub>2</sub>O) the temperature range is limited to 303.15 K, and for the system (EDA + H<sub>2</sub>O) to 333.15 K.

We approximated the predominantly linear functions  $V_w^\circ - T$  (italicized in Table 2) with a first-order regression equation to find  $E_{p,w}^\circ$ :

$$V_w^\circ(T) = V_w^\circ(\theta) + [\partial V_w^\circ(T) / \partial (T - \theta)]_p (T - \theta), \quad (8)$$

where  $\theta$  is the "average weighted" temperature (of comparison). The values  $E_{p,w}^\circ$  for the system (TPA + H<sub>2</sub>O) were obtained by selecting a mathematical model reconstructing the temperature dependence  $V_w^\circ$  in the corresponding temperature range (see Table 2), followed by the procedure of differentiation by  $(T - \theta)$ .

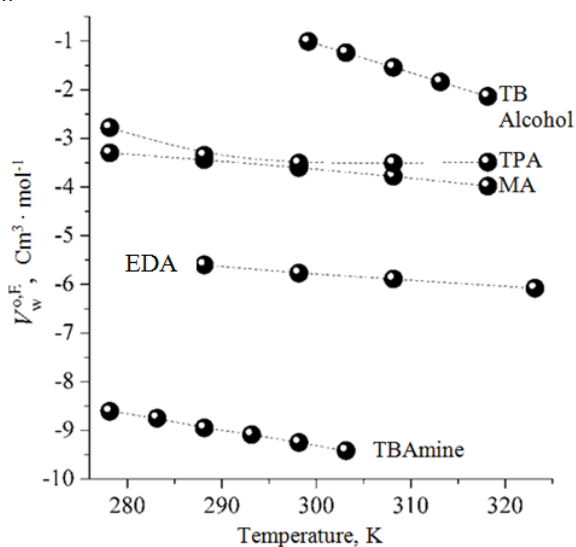
If we approximate the temperature dependence  $E_{p,w}^\circ(T)$  for a standard solution of water in TPA (see Table 2) by the linear equation (8), abstracting from the chosen model for estimating the values  $V_w^\circ$  in Table 3, we obtain the derivative  $[\partial V_w^\circ(T) / \partial (T - \theta)]_p = -(0.0115 \pm 0.0075) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Solvents can be arranged according to the expression of the TIPCS phenomenon with respect to dissolved water in a series: EDA < (TPA) < MA << MA << TBAmine << TBAlcohol, taking into account the absolute values of  $E_{p,w}^\circ$ , presented in Table 3. Naturally, the above sequence should undergo changes with respect to the *tert*-pentanol water solution in the area of low temperatures (see Table 3). This sharp occurrence of the TIPCS effect in the system (TPS + H<sub>2</sub>O) at  $T = (278.15-288.15)$  K has not yet been found a reasonable enough explanation. This is probably due to both difficulties in preparing this alkanol for the experiments and inaccuracies in the determination procedure  $V_w^\circ(T)$ . It justifies the need for a thorough verification of the data [41] on the density of water solutions in TPA. Accordingly, we will further adhere to the interpretation based





on the above proposed sequence in the change  $E_{p,w}^{\circ}$  (298.15 K) in the transition from one water-containing amphotropic system to another.

Fig. 2 illustrates the tendencies of change with increasing temperature of the *standard excess* (partial) molar volumes of water  $V_w^{\circ,E} = V_w^{\circ} - V_w^*$  in the solvents (see Tables 1, 2). According to the definition [7, 63, 88], the value in its physical meaning  $V_w^{\circ,E}$  is identical to the change in the volume of one mole of dissolved water in the isobaric-isothermal process of replacing the structural packing. The features of the aqueous medium surrounding the H<sub>2</sub>O molecule in the environment of the solvating medium molecules  $V_w^{\circ,E}$  can be considered in this context as the *volumetric effect of water dissolution* [63]. Data of Table 2 were used for calculation  $V_w^{\circ,E}(T)$  by  $V_w^*(T)$ .



**Fig. 2.** Temperature dependences of water dissolution volume effects in amphotropic organic solvents with experimentally revealed TIPCS phenomenon

There are two general conclusions in terms of volume effects  $V_w^{\circ,E}$  evolution with increasing temperature shown in Fig. 2.

Firstly, the most significant "losses" of water volume (per mole H<sub>2</sub>O) are observed at its dissolution in alkylamines. Moreover, the volume of the solvate complex formed by the incorporation of the water component molecules into the structural matrix of TBAmine is less than half of the molar volume of water at  $T < 293$  K ( $V_w^*$ ). Such a significant compaction of the structure surrounded by a water molecule is obviously due to both the most significant protonation ability of TBAmine, and the smallest compactness of the structural packing of this amine compared to other solvents in Table 1. It implies the presence of voids in the structural packing of TBAmine suitable for accommodating monomeric H<sub>2</sub>O molecules. According to [89], it can cause the compression of the water solvato-complex structure, which increases in the case of strong water-amide hydrogen bonds. The embedding of a water molecule in the EDA structural matrix (see Table 1), which is more densely packed than in TBAmine, MA or *tert*-alkanols, is accompanied by the formation of a solvate cavity of the corresponding size [42, 73, 80, 89]. However, the structure of the formed H<sub>2</sub>O-EDA solvato-complex also undergoes a noticeable compaction due to the presence of two unsubstituted amino groups in the solvent molecule. These groups are capable of forming stronger hydrogen bonds with water than in unary or alcoholic media.



Secondly, Fig. 2 and Table 3 show that the most "suitable" for the unusual volume effect (TIPCS) discussed here are the "related" (in structure) amphiprotic media of *tertiary* butanol and butylamine, despite significant differences in the structural organization of infinitely dilute (standard) water solutions. It is partly true for the *tert*-pentanol medium in the low-temperature region (see Fig. 2) [41]. The mentioned above solvents have comparable values of the molar volume ( $V_a^*$ ) and the density of the spatial distribution of molecules in the structural packing ( $V_{w,a}/V_a^*$ ). The small difference in molecular polarizabilities ( $\alpha_{0,a}^*$ ) determines the similarity of the nonspecific interaction energy values in the liquid media of TBAcohol, TBAmine, and TPA (see Table 1). At the same time, the steric factor mentioned above prevents the formation of a strong structure in *tert*-butyl amine. It makes more compressible and expandable compared to that in TBA or TPA. This conclusion is supported by the very low enthalpy of TBAmine vaporization (see Table 1). Hence, the incorporation of water molecules into the most adapted initial matrix of TBAmine has a pronounced structuring effect due to the formation of strong heterocomponent H-bonds. Perhaps, dissolved water (in the monomeric state) creates a structure similar to a tetrahedrally coordinated packing of solvating medium molecules. According to Table 3 and Fig. 2, this tendency, apparently, should increase with increasing temperature and weaken in the transition from TBAmine to TBAcohol and further to MA (TPA) and EDA.

Hence, it shows the TIPCS phenomenon is based on both the balance of energy characteristics of interaction between the solution components and the structural and packing features of the solvating medium. Since the considered state of infinite dilution excludes the interaction between dissolved water molecules, perhaps the most important task in the thermodynamic analysis of the TIPCS phenomenon is to establish the relationship between the *parameters of molecular affinity* water-solvent and solvent-solvent.

#### **Parameters of "relative affinity" between molecules of interacting components in standard water solutions characterized by the presence of the TIPCS phenomenon**

Partially, the solution to the problem can be achieved through the semiempirical approach proposed by Ben-Naim and Marcus [57-59]. According to this approach, the energy *parameter of relative affinity*  $\Delta G^{*,\circ}$  associated with the volume effects in solution can be represented as a following ratio:

$$\Delta G^{(*),\circ} = kT\rho_a^{(*)}(V_w^\circ - V_a^*) = RT(V_w^\circ - V_a^*)(V_a^*)^{-1}, \quad (9)$$

where  $k$  is Boltzmann constant,  $\rho_a^{(*)} = N_A/V_a^*$  is *number density* parameter. Table 4 shows the  $\Delta G^{(*),\circ}$  molar volume values  $V_a^* = M_a^*/\rho_a^*$  of the organic solvating media necessary for the calculations.

Taking into account the limiting expressions of Kirkwood-Buff (KB) theory for molar volumes, the value  $V_w^\circ$  can be interpreted as [57, 58]:

$$V_w^\circ = \left[1 - \rho_a^{(*)}(G_{aa}^\circ - G_{aw}^\circ)\right](\rho_a^{(*)})^{-1}, \quad (10)$$

where  $G_{aa}^\circ$  and  $G_{aw}^\circ$  are the volume-effect related KB integrals referring to solvent-solvent and solvent-water interactions, respectively.

**Table 4.** Numerical values of molar volumes ( $V_a^*$ ,  $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and extensibilities ( $E_{p,a}^*$ ,  $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , given in parentheses) of amphiprotic organic solvents at different temperatures ( $T$ ) and  $p = 0.1$  MPa

$T$ , K	MA [19, 20]	TBAAlcohol [33]	TPA [41]	TBAmine [17]	EDA [43]
278.15	39.796 (0.04611)	-	107.19 (0.1161)	103.27 (0.1557)	-
283.15	-	-	-	104.04 (0.1582)	-
288.15	40.265 (0.04756)	-	108.39 (0.1215)	104.88 (0.1608)	66.683 (0.06871)
293.15	-	-	-	105.64 (0.1633)	-
298.15	40.747 (0.04902)	94.980* (0.1229)*	109.62 (0.1269)	106.47 (0.1658)	67.383 (0.07089)
299.15	-	95.103 (0.1237)	-	-	-
303.15	-	95.604 (0.1267)	-	107.33 (0.1684)	-
308.15	41.245 (0.05048)	96.247 (0.1305)	110.91 (0.1323)	-	68.102 (0.07306)
313.15	-	96.909 (0.1343)	-	-	-
318.15	41.747 (0.05193)	97.590 (0.1381)	112.27 (0.1377)	-	-
323.15	-	-	-	-	69.220 (0.07632)
333.15	-	-	-	-	69.997 (0.07850)

**Notice.** The selected temperatures for each solvent correspond to those for the standard water solutions in Table 2 (values in italics). (\*) - Approximated value

The equation (9) can be transformed into the following form:

$$\Delta G^{(*),\circ} = RT(G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ})(V_a^*)^{-1}. \quad (11)$$

As it follows from equations (9) and (11), the value  $V_a^* \Delta G^{(*),\circ} / RT$  can be viewed as a measure of the relative affinity of the molecules in the solvent and the resulting binary system:

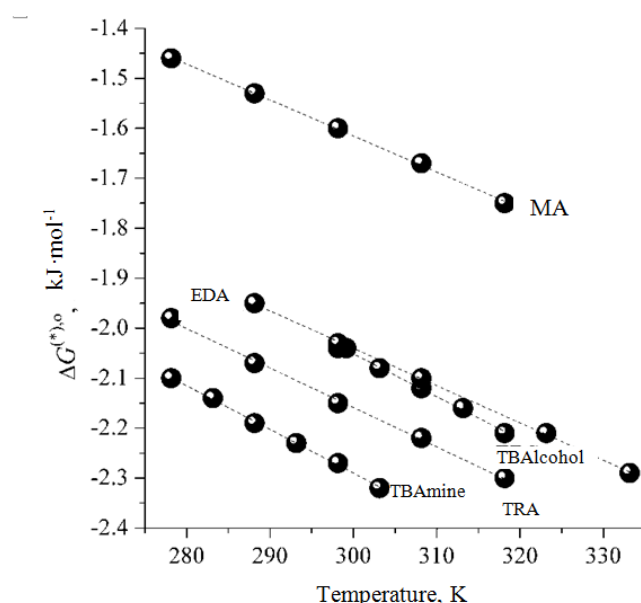
$$G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ} = V_w^{\circ} - V_a^*, \quad (12)$$

Temperature-dependent data on  $G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ}$  or  $V_w^{\circ} - V_a^*$  for water solutions in the compared solvating media are given in Table 5. The temperature-dependent values  $\Delta G^{(*),\circ}$  are shown in Fig. 3. According to their results,  $\Delta G^{(*),\circ} < 0$ , since  $G_{aa}^{\circ} < G_{aw}^{\circ}$ . This fact allows us to conclude the affinity of dissolved water molecules to the molecules of the amphiprotic organic solvent of the series considered (Tables 1-5). It generally prevails over the affinity of the molecules to each other.

**Table 5.** Numerical values of parameters  $\{(G_{aa}^{\circ} - G_{aw}^{\circ}) = (V_w^{\circ} - V_a^*), \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\}$  for the studied liquid-phase systems (amphiprotic solvent + water) at different temperatures ( $T$ ) and  $p = 0.1 \text{ MPa}$ 

$T, \text{ K}$	MA [15,19,20]	TBAlcohol [15,33]	TPA [41]	TBAmine [17]	EDA [43]
278.15	-25.08	-	-91.95	-93.86	-
283.15	-	-	-	-94.77	-
288.15	-25.68	-	-93.71	-95.80	-54.25
293.15	-	-	-	-96.68	-
298.15	-26.28	-77.98*	-95.06	-97.65	-55.08
299.15	-	-78.04	-	-	-
303.15	-	-78.75	-	-98.65	-
308.15	-26.91	-79.66	-96.30	-	-55.86
313.15	-	-80.59	-	-	-
318.15	-27.54	-81.54	-97.57	-	-
323.15	-	-	-	-	-57.09
333.15	-	-	-	-	-57.97

**Notice.** The selected temperatures for each solvent correspond to those in Tables 2-4. (\*) - Approximated value

**Fig. 3.** Temperature dependences of "relative affinity" parameters in standard solutions of water in amphiprotic organic solvents with experimentally established TIPCS phenomenon

According to dependences presented in Fig. 3, the exception of water solution in MA, and the difference in the parameters  $\Delta G^{(*)},^{\circ}$  are generally insignificant ones. However, the results of the TIPCS phenomenon for the compared liquid systems research refer (for the reasons mentioned above) to different temperature intervals. The only temperature at which it is possible to compare our data on  $\Delta G^{(*)},^{\circ}$ , is  $T = 298.15 \text{ K}$  {in the case of the system (TBAmine +  $\text{H}_2\text{O}$ ) the required value is estimated by interpolation}. At this temperature, the values  $\Delta G^{(*)},^{\circ}$  (in  $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ) form a series: MA (1.60)  $\ll$  EDA (2.03)  $\approx$  TBAlcohol (2.04)  $<$  TPA (2.15)  $<$  TBAmine (2.19). In our opinion, the sequence reflects the specific interaction (mainly through the formation of hydrogen bonds) between water molecules and amphiprotic or protophilic solvent. The difference in the solvent-solvent and water-solvent hydrogen bonding energies found in liquid media with the most pronounced basicity (see Table 1) - alkylamines (TBAmine



and EDA) and *tertiary* isomeric alkanols (TBAlcohol and TPA) - was found to be noticeably larger than in the structural packing of an extremely dilute solution of water in methanol. Moreover, the ability of the components to specific interactions is quite comparable one.

Obviously, water molecules, penetrating into the structural packing of amphiprotic organic solvent, form H-bonded solvate complexes, energetically much more stable compared to molecular aggregates in solvating *inbulk* medium. This difference is minimal in methanol solution and most pronounced in *tert*-butylamine medium. At the same time, the relative strengthening of heterocomponent H-bonding is not always associated with the thermoactivated increase in the compactness of molecular packing of the formed solvato-complex (see Table 2). The trends of the values  $\Delta G^{(*),\circ}$  with increasing temperature are different from the character of their distribution at  $T = 298.15$  K. Fig. 3 shows the values of relative affinity for the system (TBAmine + H<sub>2</sub>O) undergo the most noticeable evolution. They change a standard water solution in MA. These results confirm our assumptions on the dependence of the value  $\Delta G^{(*),\circ}$  on the donor-acceptor properties of the molecules contacting in solution, and on the configuration of the structural packing of the solvating medium. It determines the nature of steric hindrances to the formation of hydrogen bonds. These reasons indicate the character of the change in the values  $|\Delta G^{(*),\circ}|$  and  $|V_w^{\circ,E}|$  with increasing temperature (see Figs. 2, 3). It also is consistent with the conclusions [2, 15-17] on the influence of the amphiprotic medium nature on the difference in the rate of the solvent structural packing volumetric expansion in the solvate environment of the dissolved substance and in the volume of the formed standard solution.

Hence, partial replacement of solvent-solvent bonds by water-solvent bonds causes increased contribution of specific interactions via -OH or -NH<sub>2</sub> groups in the molecules. It is confirmed by the formation of a more compact molecule packing in the solvate shell compared to the initial (*balk*) amphiprotic solvent at increasing temperature (see Fig. 2). Taking into account equations (11) and (12), the observed increase  $|\Delta G^{(*),\circ}|$  with increasing temperature (see Fig. 3) is due to a more marked decrease of the component  $|G_{aa}^{\circ}|$  compared to  $|G_{aw}^{\circ}|$  due to the lower stability of the solvent-solvent bonds.

### Brief conclusion

Our analysis of TIPCS phenomenon concerning a decrease in the standard (partial at infinite dilution) molar volume of water in some amphiprotic organic solvents allowed us to formulate a number of basic conclusions.

Firstly, the energy parameters of the intermolecular interaction (relative affinity) water-solvent noticeably dominate over those of the solvent-solvent interaction. These differences become evident with increasing the temperature.

Secondly, these differences result in a higher rate of thermal expansion of the organic solvent structure in volume (*inbulk*) than is the case with the effect of increasing temperature on the structural packing of the resulting mixed molecular aggregate or water solvatocomplex.

Thirdly, the difference in the parameters of water-solvent and solvent-solvent interactions depends on the proton-donor/acceptor properties of the molecules contacting



in solution, and on the configuration of the structural packing of the solvating medium. It determines the nature of steric hindrances to the formation of H-bonds.

Hence, we found the absolute values of the mentioned parameters of relative affinity at 298.15 K increase in the series: MA  $\ll$  EDA  $\approx$  TBAmine < TPAlcohol < TBAmine. It may indicate a relative strengthening of the specific interaction (mainly through the formation of hydrogen bonds) between the molecules of water and amphiprotic or protophilic solvent in the above sequence. Moreover, in the liquid media of alkylamines (TBAmine and EDA) and tertiary isomeric alkanols (TBAlcohol and TPA) under study - with the most pronounced basicity - the above-mentioned difference in the solvent-solvent and water-solvent hydrogen bonding energies appeared to be significantly larger than in the structural packing of methanol solution of water, where the ability of components to specific interactions is quite comparable.

## REFERENCES

1. **Ivanov, E.V. & Ivanova, N.G.** (2021) State and solvation of water H/D-isotopologues in aprotic dipolar organic media based on results thermochemical investigations, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(1), pp. 126-143. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_01\_126. [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2021-2-1> (accessed 12.12.2023).
2. **Ivanov, E.V.** (2023) Reply to comments by G.I. Egorov [J. Mol. Liq. 383 (2023) 122128] concerning the terminology to the phenomenon of “partial isobaric compression” being occurred in a number of binary liquid system, *J. Mol. Liq.* 393. 123499. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123499 (and references therein) (accessed 23.12.2023).
3. **Goldblatt, M.** (1964) The density of liquid T<sub>2</sub>O, *J. Phys. Chem.*, 68(1), pp. 147-151. DOI: 10.1021/j100783a024.
4. **Rabinovich, I.B.** (1970) *Influence of Isotopy on the Physicochemical Properties of Liquids*. Moscow: Nauka (in Russian).
5. **Kell, G.S.** (1977) Effects of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 6(4), pp. 1109-1131. DOI: 10.1063/1.555561.
6. **Vedamuthu, M., Singh, S. & Robinson, G.W.** (1996) Simple relationship between the properties of isotopic water, *J. Phys. Chem.*, 100(9), pp. 3825-3827. DOI: 10.1021/jp953268z.
7. **Abrosimov, V.K. & Ivanov, E.V.** (2003) *Water in nonaqueous solvents: State and solvation*. In: A.M. Kutepov (Ed.); *Water: Structure, State, and Solvation. Recent Advances (“Problems of Solution Chemistry” series)*. Moscow: Nauka (in Russian).
8. **Vedamuthu, M., Singh, S. & Robinson, G.W.** (1994) Properties of liquid water: Origin of the density anomalies, *J. Phys. Chem.*, 98(9), pp. 2222-2230. DOI: 10.1021/j100060a002.
9. **Cho, C.H., Singh, S. & Robinson, G.W.** (1996) An explanation of the density maximum in water, *Phys. Rev. Lett.*, 76(10), pp. 1651-1654. DOI: 10.1103/physrevlett.76.1651.
10. **Holten, V., Bertrand, C.E., Anisimov, M.A. & Sengers, J.V.** (2012) Thermodynamics of supercooled water, *J. Chem. Phys.*, 136(9). 094507. DOI: 10.1063/1.3690497.
11. **Yasutomi, M.** (2015) Thermodynamic mechanism of the density anomaly of liquid water, *Front. Phys.*, 3(8). DOI: 10.3389/fphy.2015.00008.
12. **Okajima, H., Ando, M. & Hamaguchi, H.-o.** (2018) Formation of “nano-ice” and density maximum anomaly of water, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 91(6), pp. 991-997. DOI: 10.1246/bcsj.20180052.
13. **Simões, M., Yamaguti, K.E., Cobo, R.F., Steudel, A., Amaral, R. & Santos, A.P.R.** (2022) An analytical approach to the anomalous density of water, *Phys. Fluids*, 34(7). 074111. DOI: 10.1063/5.0098604.
14. **Roy, R., Agrawal, D.K. & McKinstry, H.A.** (1989) Very low thermal expansion coefficient materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 19(1), pp. 59-81. DOI: 10.1146/annurev.ms.19.080189.000423.
15. **Ivanov, E.V., Abrosimov, V.K. & Lebedeva, E.Y.** (2003) Phenomenon of negative partial molar expansibility of water in methanol and *tert*-butanol H/D isotopomers, *Dokl. Akad. nauk*, 391(1-3), pp. 167-170. DOI: 10.1023/A:1024751301898 (in Russian).



16. **Ivanov, E.V. & Lebedeva, E.Yu.** (2023) The phenomenon of “partial isobaric compression” of urea as a solute in *tertiary* butanol: Comparison with a similar effect in the (methanol + urea) system, *J. Mol. Liq.* 370. 121039. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.121039 (and references therein).
17. **Ivanov, E.V. & Lebedeva, E.Yu.** (2024) Temperature-dependent volume properties of water as a solute in *tertiary* butylamine at ambient pressure, *J. Mol. Liq.*, 394. 123638. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123638.
18. **Daunt, J.G. & Smith, R.S.** (1954) The problem of liquid helium – Some recent aspects, *Rev. Mod. Phys.*, 26(2), pp. 172-236. DOI: 10.1103/RevModPhys.26.172.
19. **Ivanov, E.V. & Abrosimov, V.K.** (1995) Volumetric properties of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O solutions in methanol H/D isotopomers at different temperatures, *Zhurn. neorg. khimii*, 40(6), pp. 1047-1051 (in Russian).
20. **Ivanov, E.V. & Abrossimov, V.X.** (1996) Volumetric properties of mixtures of water and methanol H/D-isotopomers between 5 and 45°C, *J. Solution Chem.*, 25(2), pp. 191-201. DOI: 10.1007/BF00972689.
21. **Karyakin, A.V. & Kriventsova, G.A.** (1973) *State of Water in Organic and Inorganic Compounds*. Moscow: Nauka (in Russian).
22. **Luck, W.A.P.** (1987) Water in nonaqueous solvents, *Pure Appl. Chem.*, 59(9), pp. 1215-1228. DOI: 10.1351/pac198759091215.
23. **Abrosimov, V.K.** (1989) The solvation and state of water in nonaqueous solutions, *Cb. nauch. tr. Termodinamika rastvorov neelektrolitov*. Ivanovo: IHNR AN SSSR (in Russian).
24. **Belousov, V.P. & Panov, M.Yu.** (1983) *Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances*. L.: Khimiya (in Russian).
25. **Dei, L. & Grassi, S.** (2006) Peculiar properties of water as solute, *J. Phys. Chem. B*, 110(24), pp. 12191-12197. DOI: 10.1021/jp060633l.
26. **Bonner, O.D. & Choi, Y.S.** (1974) Hydrogen-bonding of water in organic solvents I, *J. Phys. Chem.*, 78(17), pp. 1723-1727. DOI: 10.1021/j100610a009.
27. **Ivanov, E.V., Abrosimov, V.K. & Lebedeva, E.Yu.** (2004) Isotope effect on fractional dilatibility of solute water as an indicator of the H-bonding ability of an aprotic dipolar solvent, *Zhurnal strukt. khimii*, 45(6), pp. 974-980. DOI: 10.1007/s10947-005-0088-4 (in Russian).
28. **Hamilton, D. & Stokes, R.H.** (1972) Apparent molar volumes of urea in several solvents as functions of temperature and concentration, *J. Solution Chem.*, 1(3), pp. 213-221. DOI: 10.1007/BF00645102.
29. **de Visser, C., Perron, G. & Desnoyers, J.E.** (1977) The heat capacities, volumes, and expansibilities of *tert*-butyl alcohol - water mixtures from 6 to 65°C, *Can. J. Chem.*, 55(5), pp. 856-862. DOI: 10.1139/v77-11.
30. **Benson, G.C. & Kiyohara, O.** (1980) Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volumes of water-*n*-alcohol mixtures at several temperatures, *J. Solution Chem.*, 9(10), pp. 791-804. DOI: 10.1007/BF00646798.
31. **Sakurai, M. & Nakagawa, T.** (1982) Densities of dilute solutions of water in benzene and in methanol at 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15 K. Partial molar volumes  $\bar{V}_w$  and values of  $\partial\bar{V}_w/\partial T$  for water in benzene and in methanol, *J. Chem. Thermodyn.*, 14(3), pp. 269-274. DOI: 10.1016/0021-9614(82)90017-9.
32. **Sakurai, M. & Nakagawa, T.** (1984) Densities of dilute solutions of water in *n*-alkanols at 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15 K. Partial molar volumes of water in *n*-alkanols, *J. Chem. Thermodyn.*, 16(2), pp. 171-174. DOI: 10.1016/0021-9614(84)90151-4.
33. **Sakurai, M.** (1978) Partial molar volumes in aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. *t*-Butyl alcohol, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60(1), pp. 1-7. DOI: 10.1246/bcsj.60.1.
34. **Grasin, V.I. & Abrosimov, V.K.** (1991) Thermodynamic properties of water/organic systems with small contents of water 1. Limiting partial molal volumes of D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O in methanol and 2-propanol at various temperatures. *Izv. Akad. nauk SSSR. Ser. khim.*, 40(3), pp. 263-265. DOI: 10.1007/BF00965411 (in Russian).
35. **Grasin, V.I. & Abrosimov, V.K.** (1992) Thermodynamic properties of aqueous-organic systems with low water contents. 2. Limiting partial molar volumes of D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O in *tert*-butyl alcohol and 1,4-dioxane at 288.15 – 318.15 K, *Izv. Akad. nauk SSSR. Ser. khim.*, 41(3), pp. 448-450. DOI: 10.1007/BF00863060 (in Russian).
36. **Kipkemboi, P.K. & Eastale, A.J.** (1994) Densities and viscosities of binary aqueous mixtures of nonelectrolytes: *tert*-Butyl alcohol and *tert*-butylamine, *Can. J. Chem.*, 72(9), pp. 1937-1945. DOI: 10.1139/v94-247.
37. **Grasin, V.I.** (2002) *Isotope Effects of Solvation and Water State in Vvarious Solvents at 278-318 K*. PhD. Ivanovo: IHRRAN (in Russian).



38. **Ivanov, E.B., Abrosimov, V.K. & Lebedeva E.Y.** (2004) Structural peculiarities of water solutions in *n*-alkanols derived from the study of bulk properties at different temperatures. *Zhurnalstrukt. khimii*, 45(5), pp. 818-824. DOI: 10.1007/S10947-005-0063-0 (in Russian).
39. **Egorov, G.I. & Makarov, D.M.** (2011) Densities and volume properties of (water + *tert*-butanol) over the temperature range of (274.15 to 348.15) K at pressure of 0.1 MPa, *J. Chem. Thermodyn.*, 43(3), pp. 430-441. DOI: 10.1016/j.jct.2010.10.018.
40. **Egorov, G.I., Makarov, D.M. & Kolker, A.M.** (2013) Liquid phase *PVTx* properties of (water + *tert*-butanol) binary mixtures at temperatures from 278.15 to 323.15 K and pressures from 0.1 to 100 MPa. II. Molar isothermal compressions, molar isobaric expansions, molar thermal pressure coefficients, and internal pressure, *J. Chem. Thermodyn.*, 61, pp. 169-179. DOI: 10.1016/j.jct.2012.09.008 [online] Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.09.008> (accessed 12.12.2023).
41. **Sakurai, M.** (1989) Partial molar volumes in aqueous mixtures of nonelectrolytes. III. *t*-Pentyl alcohol, *J. Solution Chem.*, 18(1), pp. 37-44. DOI: 10.1007/BF00646081.
42. **Valtz, A., Coquelet, C., Nikitine, C. & Richon, D.** (2006) Volumetric properties of the water + ethylenediamine mixture at atmospheric pressure from 288.15 to 353.15 K, *Thermochim. Acta*, 443(2), pp. 251-255. DOI: 10.1016/j.tca.2006.01.013.
43. **Egorov, G.I., Makarov, D.M. & Kolker, A.M.** (2016) Volume properties of liquid mixture of {water (1) + ethylenediamine (2)} over the temperature range from 274.15 to 333.15 K at atmospheric pressure, *Thermochim. Acta*, 639, pp. 148-159. DOI: 10.1016/j.tca.2016.06.022.
44. **Ivanov, E.V. & Abrosimov, V.K.** (1997) Volumetric properties of carbamide and deuterocarbamide solutions in methanol H/D-isotopomers at different temperatures, *Zhurnal fiz. khimii*, 71(1), pp. 64-70 (in Russian).
45. **Litman, J.M., Liu, C. & Ren, P.** (2022) Atomic polarizabilities for interactive dipole induction models? *J. Chem. Inf. Model*, 62(1), pp. 79-87. DOI: 10.1021/acs.jcim.1c01307.
46. **Kuharski, R.A. & Rossky, P.J.** (1984) Molecular dynamics study of solvation in urea - water solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 106(20), pp. 5786-5793. DOI: 10.1021/ja00332a005.
47. **Vanzi, F., Madan, B. & Sharp, K.** (1998) Effect of protein denaturants urea and guanidinium on water structure: a structural and thermodynamic study, *J. Am. Chem. Soc.*, 120(41), pp. 10748-10753. DOI: 10.1021/ja981529n.
48. **Tovchigrechko, A., Rodnikova, M. & Barthel, J.** (1999) Comparative study of urea and tetramethylurea in water by molecular dynamics simulations, *J. Mol. Liq.*, 79(3), pp. 187-201. DOI: 10.1016/S0167-7322(99)00003-3.
49. **Ivanov, E.V. & Abrosimov, V.K.** (2001) *The most recent studies of structural and volumetric properties of urea and its aqueous solutions*. Moscow: Nauka (in Russian).
50. **Kustov, A.V. & Smirnova, N.L.** (2010) Standard enthalpies and heat capacities of solution of urea and tetramethylurea in water, *J. Chem. Eng. Data*, 55(9), pp. 3055-3058. DOI: 10.1021/je9010689.
51. **Bandyopadhyay, D., Mohan, S., Ghosh, S.K. & Choudhury, N.** (2014) Molecular dynamics simulation of aqueous urea solution: is urea a structure breaker? *J. Phys. Chem. B*, 118(40), pp. 11757-11768. DOI: 10.1021/jp505147u.
52. **Chialvo, A.A. & Crisalle, O.D.** (2019) Solute-induced effects in solvation thermodynamics: does urea behave as a structure-making or structure-breaking solute? *Mol. Phys.*, 117(23-24), pp. 3484-3492. DOI: 10.1080/00268976.2019.1606461.
53. **Ivanov, E.V., Kustov, A.V. & Lebedeva, E.Yu.** (2019) Solutions of urea and tetramethylurea in formamide and water: A comparative analysis of volume characteristics and solute - solute interaction parameters at temperatures from 288.15 to 328.15 K and ambient pressure, *J. Chem. Eng. Data*, 64(12), pp. 5886-5899. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00794.
54. **Kustov, A.V. & Ivanov, E.V.** (2021) *Solvophobic and solvophilic effects in aqueous and non-aqueous solutions of urea and tetramethylurea*. New York: Nova Science Publ., Inc. P. 75-130.
55. **Egorov, G.I.** (2023) Comments on the paper "The phenomenon of "partial isobaric compression" of urea as a solute in *tertiary* butanol: Comparison with a similar effect in the (methanol + urea) system" by E.V. Ivanov, E.Yu. Lebedeva, *J. Mol. Liq.*, 83, 122128. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122128.





56. **Batov, D.V., Ivanov, E.V., Lebedeva, E.Yu., Kustov, A.V., Pakina, A.A. & Ivanova, N.G.** (2022) The phenomenon of partial isobaric compressibility (“negative expansibility”) of urea as a solute in *tert*-butanol and methanol media: A comparative analysis, *Proc. XXIII Intern. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan 22-27.08 2022)*. Kazan: Federal University. P. 179.
57. **Ben Naim, A. & Marcus, Y.** (1984) Solvation thermodynamics of nonionic solutes, *J. Chem. Phys.*, 81(4), pp. 2016-2027. DOI: 10.1063/1.447824.
58. **Ben-Naim, A.** (1987) *Solvation Thermodynamics*. New York: Plenum Press.
59. **Ben-Naim, A.** (2006) *Molecular Theory of Solutions*. Oxford: Oxford University Press, Inc.
60. **Cox, J.D.** (1982) Notation for states and processes, significance of the word *standard* in chemical thermodynamics, and remarks on commonly tabulated forms of thermodynamic functions (IUPAC recommendations), *Pure Appl. Chem.*, 54(9), pp. 1239-1252. DOI: 10.1351/pac198254061239.
61. **Ewing, M.B., Lilley, T.H., Olofsson, G.M., Rätzsch, M.T. & Somsen, G.** (1994) Standard quantities in chemical thermodynamics: fugacities, activities and equilibrium constants for pure and mixed phases (IUPAC recommendations), *Pure Appl. Chem.*, 66(3), pp. 533-552. DOI: 10.1351/pac199466030533.
62. **Vilhelm, E.** (2014) Chemical thermodynamics: A journey of many vistas, *J. Solution Chem.*, 43(3), pp. 525-576. DOI: 10.1007/s10953-014-0140-0.
63. **Ivanov, E.V.** (2012) Thermodynamic interrelation between excess limiting partial molar characteristics of a liquid non-electrolyte, *J. Chem. Thermodyn.*, 47, pp. 437-440. DOI: 10.1016/j.jct.2011.11.018.
64. **Burger, K.** (1983) *Solvation, Ionic, and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents*. Moscow: Mir (in Russian).
65. **Mamantov, G. & Popov, A.I.** (1994) *Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress*. New York: VCH Publishers, Inc. 377 p.
66. **Marcus, Y.** (1998) *The Properties of Solvents*. London: John Wiley & Sons. 254 p.
67. **Gutmann, V.** (1978) *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. New York: Plenum Press. 279 p.
68. **Riddick, J.A., Bunger, W.B. & Sakano, T.K.** (1986) *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*. New York: Wiley-Interscience. 1344 p.
69. **Chickos, J.S., Acree, W.E. & Jr.** (2003) Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880–2002, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 32(2). DOI: 10.1063/1.1529214.
70. **Ivanov, E.V. & Abrosimov, V.K.** (2005) Relationship between the internal pressure and cohesive energy density of a liquid nonelectrolyte. Consequences of ofDack’s concept application, *Zhurnal struktur. khimii*, 46(5), pp. 856-861. DOI: 10.1007/s10947-006-0210-2 (in Russian).
71. **Ohtaki, H.** (1992) An attempt to parameterize the structuredness of solvents, *J. Solution Chem.*, 21(1), pp. 39-47. DOI: 10.1007/BF00648979.
72. **Rodnikova, M.N.** (1993) Features of solvents with a spatial network of H-bonds, *Zhurnal fizich. khimii*, 67(2), pp. 275-280 (in Russian).
73. **Rodnikova, M.N. Val’kovskaya, T.M., Barthel, J. & Kayumova, D.B.** (2006) On the elasticity of the H-bond network in the aqueous solutions of diamines, diols, and amino alcohols, *Zhurnal fizich. khimii*, 80(3), pp. 483-485. DOI: 10.1134/S0036024406030319 (in Russian).
74. **Ciach, A. & Perera, A.** (2009) A simple lattice model for the microstructure of neat alcohols: Application to liquid methanol, *J. Chem. Phys.*, 131(4). 044505. DOI: 10.1063/1.3184851.
75. **Jadzyn, J. & Świergiel, J.** (2020) Mesoscopic clustering in butanol isomers, *J. Mol. Liq.*, 314. 113652. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113652.
76. **Cerdeiriña, C.A., González-Salgado, D., Romani, L., del Carmen Delgado, M., Torres, L.A. & Costas, M.** (2004) Towards an understanding of the heat capacity of fluids: A simple two-state model for molecular association, *J. Chem. Phys.*, 120(14), pp. 6648-6659. DOI: 10.1063/1.1667469.
77. **Förner, W. & Badawi, H.M.** (2013) Equilibrium structures and vibrational assignments for isoamyl alcohol and *tert*-amyl alcohol: A density functional study? *Z. Naturforsch.*, 68b(7), pp. 841-851. DOI: 10.5560/ZNB.2013-3003.
78. **Chang, Y.-P., Su, T.-M., Li, T.-W. & Chao, I.** (1997) Intramolecular hydrogen bonding, gauche interactions, and thermodynamic functions of 1,2-ethanediamine, 1,2-ethanediol, and 2-aminoethanol: A global conformational analysis, *J. Phys. Chem. A*, 101(34), pp. 6107-6117. DOI: 10.1021/jp971022j.



79. **Gubskaya, A.V. & Kusalik, P.G.** (2004) Molecular dynamics simulation study of ethylene glycol, ethylenediamine, and 2-aminoethanol. The local structure in pure liquids, *J. Phys. Chem. A*, 108(35), pp. 7151-7164. DOI: 10.1021/jp0489222.
80. **Gubskaya, A.V. & Kusalik, P.G.** (2004) Molecular dynamics simulation study of ethylene glycol, ethylenediamine, and 2-aminoethanol. 2. Structure in aqueous solutions, *J. Phys. Chem. A*, 108(35), pp. 7165-7178. DOI:10.1021/jp048921+.
81. **Esmailzadeh, S., Zare, Z. & Azimian, L.** (2016) Synthesis, physical characterization, antibacterial activity and thermodynamic studies of five coordinate cobalt (III) Schiff base complexes, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 30(2), pp. 209-220. DOI: 10.4314/bcse.v30i2.5.
82. **Ivanov, E.V.** (2012) Volumetric properties of dilute solutions of water in ethanol and water- $d_2$  in ethanol- $d_1$  between  $T = (278.15 \text{ and } 318.15) \text{ K}$ , *J. Chem. Thermodyn.*, 47, pp. 162-170. DOI: 10.1016/j.jct.2011.10.009.
83. **Abrosimov, V.K. & Ivanov, E.V.** (2011) *The densimetry of solutions*. In: *Theoretical and Experimental Methods of Solution Chemistry («Problems of Solution Chemistry» series)*. Moscow: Prospekt (in Russian).
84. **Ivanov, E.V.** (2020) Note on “The interpretation of the parameters of the equation used for the extrapolation of apparent molar volumes of the non-electrolyte (solutes) to the infinite dilution” by J. Wawer and J. Krakowiak, *J. Mol. Liq.*, 314, 113637.
85. **Würzburger, S., Sartorio, R., Guarino, G. & Nisi, M.** (1988) Volumetric properties of aqueous solutions of polyols between 0.5 and 25 °C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84(7), pp. 2279-2287. DOI: 10.1039/F19888402279.
86. **Ivanov, E.V.** (2021) The solvomolality concept as a step in developing the ideas of structure-thermodynamic characteristics of solutions: dedicated to the anniversaries of the birth of G.A. Krestov and the foundation of the institute of solution chemistry of RAS being named after him, *Izv.vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 64(10), pp. 6-15. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6461 (in Russian).
87. **Franks, F.J.** (1977) Solute interactions in dilute aqueous solutions. Part 3. Volume changes associated with the hydrophobic interaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 73(5), pp. 830-832. DOI: 10.1039/F19777300830.
88. **Lepori, L. & Gianni, P.** (2000) Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solvents in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach, *J. Solution Chem.*, 29(5), pp. 405-447. DOI: 10.1023/A:1005150616038.
89. **de Visser, C., Heuvelsland, W.J.M., Dunn, L.A. & Somsen, G.** (1978) Some properties of binary aqueous liquid mixtures: Apparent molar volumes and heat capacities at 298.15 K over the whole mole fraction range, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 74(11), pp. 1159-1169. DOI: 10.1039/F19787401159.

Received 06.02.2024

Approved after reviewing 01.03.2024

Accepted 12.03.2024



## MAIN AND BY-PROCESSES

## AT 1-(2-NITROARYL)-1H-BENZOTRIAZOLE REDUCTION

R. S. Begunov, L. I. Savina, A. I. Khlopotinin

Roman S. Begunov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Luisa I. Savina, Student; Alexander I. Khlopotinin, Postgraduate Student

P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia, [begunov@bio.ac.ru](mailto:begunov@bio.ac.ru)

**Keywords:** reduction, condensation, alkylation, 1-(2-aminoaryl)-1H-benzotriazoles, azoxybenzene, alkylamines

**Abstract.** The paper investigates the HCl concentration impact on the main and by-processes during the reduction of 1-(2-nitroaryl)-1H-benzotriazole by tin (II) chloride in acidic aqueous-alcoholic medium. The authors have observed the formation of azoxy compounds in addition to the target amino derivative at low HCl content in the reaction mass. The use of 36% hydrochloric acid causes the alkylation of the formed amino compound with alcohol as a solvent.

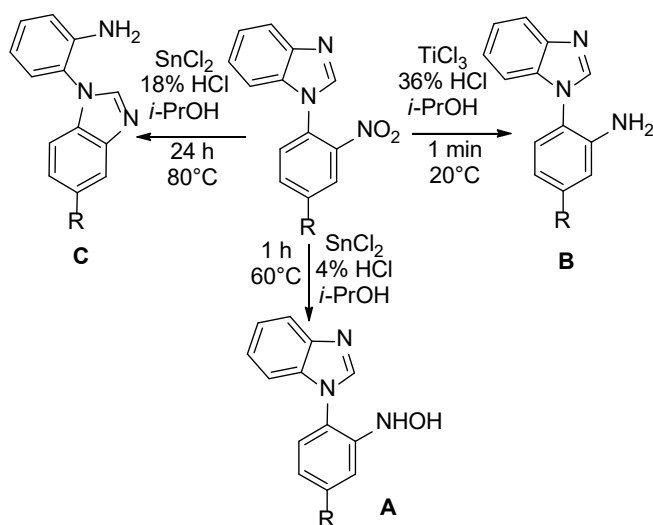
**For citation:**

Begunov, R.S., Savina, L.I. & Khlopotinin, A.I. (2024) Main and by-processes at 1-(2-nitroaryl)-1H-benzotriazole reduction, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 5(1), pp. 107-113 [online] Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

**Introduction**

We have previously studied the reduction of 1-(2-nitroaryl)-1H-benzimidazole [1-3]. We found that, depending on the reaction conditions, the formation of several products is possible: hydroxylamino derivative (A), target amino compound (B), and its isomerization product (C). The regioselectivity of the reduction was most strongly influenced by the HCl content in the reaction mass.

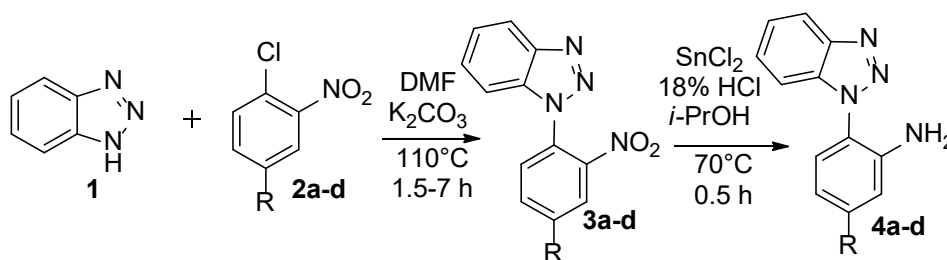
Further, we studied the impact of this factor on the 1(2-nitroaryl)-1H-benzotriazoles reduction. The choice of these substrates is due to resulting N-(aminoaryl)benzotriazole derivatives are widely used in drug development [4-7]. Also, isomerization process can be expected to occur during the reduction.





## Main body

We synthesized 1-(2-nitroaryl)-1*H*-benzotriazoles by the interaction of 1*H*-benzotriazole (**1**) with 1-chloro-2-nitroarenes **2a-d** at DMFA in the presence of  $K_2CO_3$ . According to [8, 9], the reaction of  $S_NAr$  **1** with 2,4-dinitrofluorobenzene under these conditions at 95 °C resulted in the formation of two products: 1- and 2-substituted benzotriazoles in the ratio of 3 : 1. However, only trace amounts of 2-(2-nitroaryl)-2*H*-benzotriazole occur in the reaction mass during the 1st reaction with nitrochloro derivatives at 110 °C. The yield of nitro compounds **3a-d** was 89–94% after recrystallization in isopropanol.

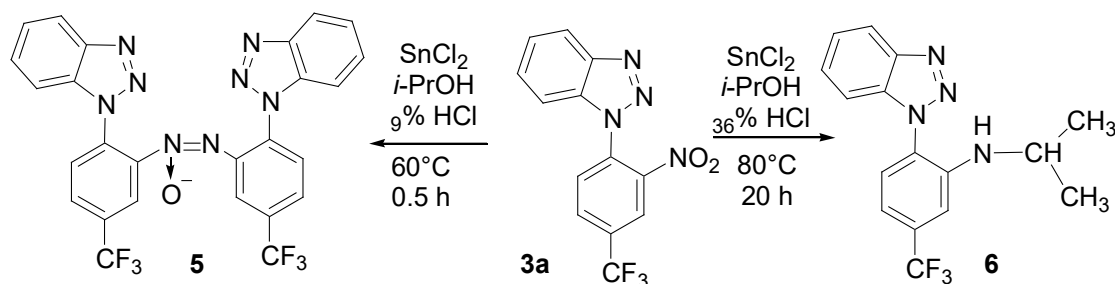


where R = a)  $CF_3$ , b) CN, c)  $COOEt$ , d) Cl

We performed the reduction of 1-(2-nitroaryl)-1*H*-benzotriazoles **3a-d** with tin (II) chloride in acidic aqueous-alcoholic medium. The use of this reducing system enables the efficient preparation of various aminoarenes [10, 11].

We have used isopropanol as a solvent for dissolving N-(2-nitroaryl)benzotriazoles under heating. The use of acetic acid was undesirable due to difficulties with product separation. Other proton solvents did not dissolve all nitro compounds. We added a solution of  $SnCl_2$  in 9-, 18-, or 36% HCl to the resulting solution of nitrosubstrate **3** at 70 °C. Substance **3a** was chosen as a model compound.

A condensation by-process of intermediately formed nitroso- and hydroxylamino derivatives occurred during the reduction of **3a** in a mixture of *i*-PrOH and 9% HCl. A compound with T.melt. 241–246 °C was isolated from the reaction mixture with  $m/z$   $[M]^+$  568 Da. Two sets of 7 aromatic proton signals from two N-arylbenzotriazole fragments of the molecule occur in the  $^1H$  NMR spectrum. The proton signals of one N-aryl substituent were shifted relative to the other one to a weaker field. It is characteristic for aromatic azoxy compounds [12, 13]. There were 26 signals of C atoms in the  $^{13}C$  NMR spectrum. Moreover, the signals of four carbon atoms of  $(C-CF_3)_2$  had the form of a quartet. Based on the data, the isolated substance was identified as 1,2-bis[2-(1*H*-benzotriazol-1-yl)-5-(trifluoromethyl)phenyl]diazene oxide (**5**).





The use of 36% hydrochloric acid contributed to the by-product of amino group alkylation with alcohol. Figure 1 shows the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1-{2-[(propan-2-yl)amino]-4-(trifluoromethyl)phenyl}-1*H*-benzotriazole (**6**). The NH-, CH-, and  $\text{CH}_3$ -group protons signals occur in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of this compound, appearing in the structure during the nucleophilic substitution of the OH-group by amine. The amount of alkylation product increased with increasing reaction time and temperature up to 80 °C.

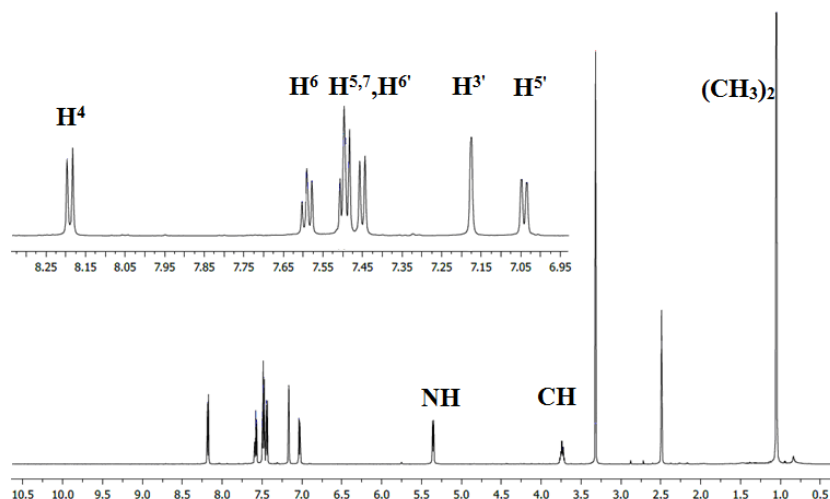


Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1-{2-[(propan-2-yl)amino]-4-(trifluoromethyl)phenyl}-1*H*-benzotriazole (**6**)

Individually, amino compounds **4** were obtained using 18% HCl. The yield of amines **4** was 94–98%. The isomerization products of *N*-(2-aminoaryl)benzotriazoles were not observed at different HCl content in the reaction mass, as it was observed in the reduction of *N*-(2-nitroaryl)benzimidazoles with  $\text{SnCl}_2$  in acidic water-alcohol medium.

The structure of benzotriazoles **4** was proved by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and high-resolution mass spectrometry. A complete assignment of proton signals was given by  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Figure 2 shows the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **4a**.

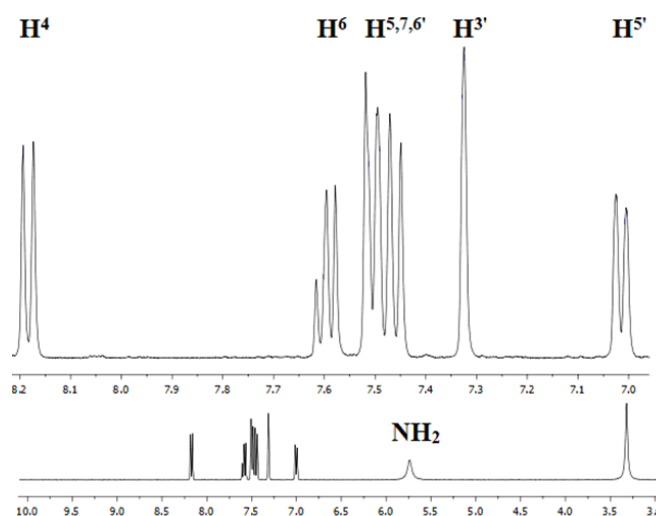


Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-benzotriazole (**4a**)

Signal of two amino group protons at 5.53 ppm.; they have the form of a broad singlet. Also, 7 signals of aromatic protons occur in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of **4a**, appearing



in the spectrum in the interval 7.01-8.18 ppm. The absorption bands of the N-phenyl fragment protons were significantly shifted to the strong field region: H<sup>3</sup> at 1.75 ppm., H<sup>5</sup> at 1.8 ppm. and least of all H<sup>6</sup> at 1.35 ppm. compared to the corresponding nitro compound. The signal of H<sup>5</sup> para-relative to the amino group has the form of a duplicated doublet. It released in the strongest field of the spectrum. The signal of H<sup>4</sup> of the benzotriazole cycle, strongly deshielded by the nitrogen atom of the triazole ring, occurred at 8.18 ppm. in the weakest field. The same patterns of location and type of proton signals in <sup>1</sup>H NMR spectra were observed for other N-(2-aminoaryl)benzotriazoles.

Thus, we have studied the impact of temperature, reaction time, and HCl concentration on the selectivity of 1-(2-nitroaryl)-1*H*-benzotriazole reduction by tin (II) chloride in acidic aqueous-alcoholic medium. We found the possibility of by-processes of intermediate products condensation of incomplete reduction of the nitro group and alkylation of the formed amino compound in addition to the synthesis of the target amino compound.

### Experimental part

We determined the melting points on a PolyTherm A apparatus at a heating rate of 3 °C/min and did not adjust. We recorded NMR spectra on a Bruker DRX-400 for DMSO-*d*<sub>6</sub> solutions. The remaining solvent proton signals in <sup>1</sup>H NMR (δ 2.50 ppm) were used as the reference for the chemical shift counts. Mass spectra were recorded on a FINNIGAN MAT INCOS 50 instrument, electron flux energy 70 eV.

#### Synthesis procedure of 1-(2-nitroaryl)-1*H*-benzotriazoles 3a-d.

We heated the reaction mixture containing 2 g (0.017 mol) of benzotriazole **1**, 3.5 g (0.026 mol) of anhydrous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and 0.017 mol of *ortho*-nitrohalogenarene **2a-d** to 110 °C and stirred for 1.5 h for the synthesis of **3a, b**, 2 h for **3c** and 7 h for **3d**. We cooled it and poured it into the water, filtered the residue off, then washed it several times with water and dried it. It was recrystallized in isopropanol.

**1-(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl)-1*H*-benzotriazole (3a)**. Yield is 93%. T.melt. is 133–136 °C. NMR spectrum <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm., *J*/Hz): 7.61 (td, 1H, H<sup>5</sup>, *J* 8.3, 1.0 Hz), 7.77 (td, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 8.3, 1.0 Hz), 7.85 (d, 1H, H<sup>7</sup>, *J* 8.4 Hz), 8.28 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* 8.4 Hz), 8.40 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 8.8 Hz), 8.81 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* 8.8, 2.5 Hz), 9.07 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* 2.6 Hz). HRMS: *m/z* calculated C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 309.2196 [M+H]<sup>+</sup>, found 309.2191.

**1-(4-cyano-2-nitrophenyl)-1*H*-benzotriazole (3b)**. Yield is 94%. T.melt. is 221–223 °C. NMR spectrum <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm., *J*/Hz): 7.61 (td, 1H, H<sup>5</sup>, *J* 8.3, 1.5 Hz), 7.73 (td, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 8.3, 1.2 Hz), 7.83 (d, 1H, H<sup>7</sup>, *J* 8.4 Hz), 8.25 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* 8.3 Hz), 8.35 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 8.5 Hz), 8.54 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* 8.3, 1.5 Hz), 8.96 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* 1.8 Hz). HRMS: *m/z* calculated C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> 266.2320 [M+H]<sup>+</sup>, found 266.2315.

**1-(2-nitro-4-(ethoxycarbonyl)phenyl)-1*H*-benzotriazole (3b)**. Yield is 91%. T.melt. 115–119 °C. NMR spectrum <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm., *J*/Hz): 1.39 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.58 (td, 1H, H<sup>5</sup>, *J* 8.3, 1.0 Hz), 7.72 (td, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 8.3, 1.0 Hz), 7.81 (d, 1H, H<sup>7</sup>, *J* 8.2 Hz), 8.24 (m, 2H, H<sup>4,6</sup>), 8.49 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* 8.5, 1.5 Hz), 8.72 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* 1.8 Hz). HRMS: *m/z* calculated C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 313.2850 [M+H]<sup>+</sup>, found 313.2845.



**1-(2-nitro-4-chlorophenyl)-1H-benzotriazole (3a).** Yield is 89%. T.melt. is 118–121 °C. NMR spectrum <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm., *J*/Hz): 7.58 (td, 1H, H<sup>5</sup>, *J* 8.3, 1.0 Hz), 7.69 (td, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 8.3, 1.0 Hz), 7.76 (d, 1H, H<sup>7</sup>, *J* 8.2 Hz), 8.14 (m, 2H, H<sup>4,5</sup>), 8.25 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* 8.5 Hz), 8.51 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* 1.8 Hz). HRMS: *m/z* calculated C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl 275.6650 [M+H]<sup>+</sup>, found 275.6632.

**Synthesis procedure of 1-(2-aminoaryl)-1H-benzotriazoles (4a-d).**

We added a solution of 0.034 mol SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 50 ml of 18% HCl to a solution of 0.011 mol **3a-g** in 50 ml *i*-PrOH at 70 °C under stirring. We evaporated the *i*-PrOH after 0.5 h. Then we cooled the reaction mass, treated with NH<sub>4</sub>OH to pH = 8, and extracted with hot chloroform (Σ = 250 ml). We obtained amino compounds **4a-d** after distillation with chloroform.

**1-(2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-benzotriazole (4a).** Yield is 98%. T.melt. is 136–139 °C. NMR spectrum <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm., *J*/Hz): 5.75 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.01 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 1.8, *J* = 8.2); 7.32 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* = 1.7); 7.46 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* = 8.3); 7.49-7.53 (m, 2H, H<sup>5,7</sup>); 7.56 (t, 1H, H<sup>6</sup>, *J* = 9.4); 8.18 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 8.1). NMR spectrum <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm.): 111.4, 112.5 (qu, *J* = 4), 113.44, 120.4, 123.3, 124.7 (qu, *J* = 271), 125.0, 129.0, 129.3, 131.7 (qu, *J* = 31), 133.7, 145.5, 145.9. HRMS: *m/z* calculated C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 279.2400 [M+H]<sup>+</sup>, found 279.2398.

**1-(2-Amino-4-cyanophenyl)-1H-benzotriazole (4b).** Yield is 97%. T.melt. is 154–156 °C. NMR spectrum <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm., *J*/Hz): 5.78 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.12 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 1.8, *J* = 8.1); 7.34 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* = 1.8); 7.45 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* = 8.2); 7.47-7.51 (m, 2H, H<sup>5,7</sup>); 7.59 (t, 1H, H<sup>6</sup>, *J* = 9.2); 8.19 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 8.2). NMR spectrum <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm.): 111.13, 113.98, 119.42, 120.24, 124.37, 125.21, 129.11, 129.46, 133.62, 145.53, 145.97. HRMS: *m/z* calculated C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub> 236.2516 [M+H]<sup>+</sup>, found 236.2518.

**1-(2-Amino-4-ethoxycarbonylphenyl)-1H-benzotriazole (4c).** Yield is 95%. T.melt. 132–136 °C. NMR spectrum <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm., *J*/Hz): 1.34 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.62 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.29 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 1.9, *J* = 8.2), 7.37 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* = 8.2), 7.48 (m, 2H, H<sup>5,7</sup>), 7.59 (t, 1H, H<sup>6</sup>, *J* = 8.4), 7.65 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* = 1.7), 8.17 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 8.2). NMR spectrum <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm.): 14.69, 61.51, 111.52, 117.19, 117.98, 120.26, 124.31, 125.02, 128.32, 128.84, 132.48, 133.61, 144.79, 145.97, 166.27. HRMS: *m/z* calculated C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O 267.3053 [M+H]<sup>+</sup>, found 267.3051.

**1-(2-Amino-4-chlorophenyl)-1H-benzotriazole (4d).** Yield is 94%. T. melt. is 154–156 °C. NMR spectrum <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm., *J*/Hz): 5.53 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.73 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 1.7, *J* = 8.1); 7.03 (d, 1H, H<sup>3</sup>, *J* = 1.7); 7.24 (d, 1H, H<sup>6</sup>, *J* = 8.1); 7.46 (m, 2H, H<sup>5,7</sup>); 7.57 (t, 1H, H<sup>6</sup>, *J* = 9.3); 8.16 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 8.2). NMR spectrum <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, ppm.): 111.29, 116.11, 116.29, 119.62, 120.21, 124.78, 128.81, 129.76, 133.98, 135.67, 145.79, 146.43. HRMS: *m/z* calculated C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>4</sub> 245.6871 [M+H]<sup>+</sup>, found 245.6873.

**Synthesis procedure of 1,2-bis[2-(1H-benzotriazol-1-yl)-5-(trifluoromethyl)phenyl] diazene oxide (5)**

We performed the reduction similarly to the above-described procedure for the amino compounds synthesis. We used 9% hydrochloric acid instead of 18% hydrochloric acid. We heated the dry product mixture obtained after distillation of chloroform in DMFA. The azoxy compound was precipitated on cooling. Yield is 17%. T.melt. is 241–246 °C.



NMR spectrum  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm.,  $J$ /Hz): 7.48-7.61 (m, 7 H), 7.66 (d, 1H,  $J = 1.7$ ), 7.78 (dd, 1H,  $J = 1.9$ ,  $J = 9.2$ ), 7.91 (d, 1H,  $J = 9.1$ ), 7.96 (dd, 1H,  $J = 1.9$ ,  $J = 9.2$ ), 8.03 (d, 1H,  $J = 9.1$ ), 8.17 (d, 2H,  $J = 9.2$ ). NMR spectrum  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm.): 110.7, 111.6, 120.7, 123.9, 125.5, 125.7, 125.9, 128.6, 129.8, 129.8, 129.9, 130.4, 130.6, 130.9, 133.9, 134.2, 134.4, 134.9, 135.2, 135.9, 139.7, 144.9, 146.2. HRMS:  $m/z$  calculated  $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_8\text{O}$  569.4401  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found 569.3989

### Synthesis procedure of 1-{2-[(propan-2-yl)amino]-4-(trifluoromethyl)phenyl}-1H-benzotriazole (6).

We performed the reduction similarly to the above-described procedure for the synthesis of amino compounds. We used 36% hydrochloric acid instead of 18% hydrochloric acid. We separated the dry mixture of products obtained after distillation of chloroform by TLC. The eluents were ethyl acetate: hexane = 7 : 1.  $R_f = 0.294$ . Yield is 11%. T.melt. is 102–107 °C.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm.,  $J$ /Hz): 1.06 (d, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6.3$ ), 3.76 (dsept, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 8.1$ ,  $J = 6.3$ ), 5.37 (d, 1H, NH,  $J = 8.1$ ), 7.04 (dd, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J = 1.9$ ,  $J = 8.1$ ), 7.18 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ,  $J = 1.9$ ), 7.45 (d, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J = 8.1$ ), 7.47–7.53 (m, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^7$ ), 7.59 (ddd, 1H,  $\text{H}^6$ ,  $J = 1.0$ ,  $J = 6.9$ ,  $J = 8.2$ ), 8.19 (d, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J = 8.5$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm.): 21.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 43.3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 108.6 (k,  $\text{C}^3$ ,  $J = 3.9$  Hz), 110.8 ( $\text{C}^7$ ), 111.5 (k,  $\text{C}^5$ ,  $J = 3.9$ ), 119.6 ( $\text{C}^4$ ), 123.9 (k,  $\text{C}^1$ ,  $J = 1.4$  Hz), 124.1 (k,  $\text{CF}_3$ ,  $J = 272.6$ ), 124.4 ( $\text{C}^5$ ), 128.2 ( $\text{C}^6$ ), 128.7 ( $\text{C}^6$ ), 131.3 (k,  $\text{C}^4$ ,  $J = 31.6$  Hz), 133.1 ( $\text{C}^{7a}$ ), 143.2 ( $\text{C}^2$ ), 145.3 ( $\text{C}^{3a}$ ). NMR spectrum  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm.): - 62.27. HRMS:  $m/z$  calculated  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_4$  321.1329  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found 321.1323

### References

1. Begunov, R.S., Shebunina, T.V., Yakovleva, Y.S. & Firgang, S.I. (2013) An interesting recyclization in the course of reduction of 1-(2-nitro-4-R-phenyl)-1H-benzimidazoles with tin(II) chloride, *Mendeleev Commun*, 23(6), pp. 354-355. DOI: 10.1016/j.mencom.2013.11.018.
2. Begunov, R.S., Sokolov, A.A. & Fakhrutdinov, A.N. (2020) Recyclization-isomerization in the reduction of 1-(2-nitro(het)aryl)benzimidazoles, *ChemistrySelect*, 5(12), pp. 3544-3550. DOI: 10.1002/slct.201904898.
3. Begunov, R.S., Chetvertakova, A.V. & Neganova, M.E. (2023) Regioselective synthesis of 2-(1H-benzimidazol-1-yl)-5-nitro- and 2-(5-nitro-1H-benzimidazol-1-yl)anilines, *Mendeleev Communications*, 33(5), pp. 650-652. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.09.020.
4. Corona, P., Piras, S., Ibba, R., Riu, F., Murineddu, G., Sanna, G., Madeddu, S., Delogu, I., Loddo, R. & Carta, A. (2020) Antiviral Activity of Benzotriazole Based Derivatives, *The Open Medicinal Chemistry Journal*, 14(1), pp. 83-98. DOI: 10.2174/1874104502014010083.
5. Piras, S., Sanna, G., Carta, A., Corona, P., Ibba, R., Loddo, R., Madeddu, S., Caria, P., Aulic, S., Laurini, E., Fermeglia, M. & Pricl, S. (2019) Dichloro-Phenyl-Benzotriazoles: A New Selective Class of Human Respiratory Syncytial Virus Entry Inhibitors, *Frontiers in Chemistry*, 7, pp. 247. DOI: 10.3389/fchem.2019.00247.
6. Ibba, R., Piras, S., Corona, P., Riu, F., Loddo, R., Delogu, I., Collu, G., Sanna, G., Caria, P., Dettori, T. & Carta, A. (2021) Synthesis, Antitumor and Antiviral In Vitro Activities of New Benzotriazole-Dicarboxamide Derivatives, *Frontiers in Chemistry*, 9, Art. 660424. DOI: 10.3389/fchem.2021.660424.
7. Wu, C.Y., King, K.Y., Kuo, C.J., Fang, J.M., Wu, Y.T., Ho, M.Y., Liao, C.L., Shie, J.J., Liang, P.H. & Wong, C.H. (2006) Stable benzotriazole esters as mechanism-based inactivators of the severe acute respiratory syndrome 3CL protease, *Chemistry & Biology*, 13(3), pp. 261-268. DOI: 10.1016/j.chembiol.2005.12.008.
8. Santa María, M.D., Claramunt, R.M., Garcia, M.A. & Elguero, J. (2007) Synthesis, structure, and isomerism of N-2,4-dinitrophenylbenzotriazoles, *Tetrahedron*, 63(18), pp. 3737-3744. DOI: 10.1016/j.tet.2007.02.083.





9. **Wilshire, J.F.K.** (1966) The reaction of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene with some NH-heteroaromatic compounds, *Aust. J. Chem.*, 19(10), pp. 935-1945. DOI: 10.1071/CH9661935.
10. **Bogdanova, D.M., Savina, L.I. & Begunov, R.S.** (2022) Synthesis and functionalization of pyrido[1,2-a]benzimidazole amino derivatives, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(4), pp. 30-38 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022-3-4> (accessed 10.12.2023) (in Russian).
11. **Bogdanova, D.M., Savina, L.I. & Begunov, R.S.** (2023) Orientation of benzophenone dinitro derivatives mono-reduction, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 43-50 [online]. Available at: <http://che-mintech.ru/index.php/tor/2023> (accessed 10.12.2023) (in Russian).
12. **Chen, Y.F., Chen, J., Lin, L.J. & Chuang, G.J.** (2017) Synthesis of azoxybenzenes by reductive dimerization of nitrosobenzene, *J. Org. Chem.*, 82(21), pp. 11626-11630. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01887.
13. **Yang, F., Wang, Z., Zhang, X., Jiang, L., Li, Y. & Wang, L.** (2015) A green chemoenzymatic process for the synthesis of azoxybenzenes, *ChemCatChem.*, 7(21), pp. 3450-3453. DOI: 10.1002/cctc.201500720/.

*Received 14.02.2024*

*Approved after reviewing 28.02.2024*

*Accepted 12.03.2024*



## AMINOLYSIS OF HEXAHYDROCHROMENO[4,3-D]PYRIMIDINE-2,5-DIONES

Zh. V. Chirkova<sup>1</sup>, E. S. Makarova<sup>1</sup>, A. M. Uryadova<sup>1</sup>, S. I. Filimonov<sup>1</sup>,  
M. S. Shalabanova<sup>1</sup>, S. A. Ivanovsky<sup>2</sup>

Zhanna V. Chirkova, Doctor of Chemical Sciences, Professor; Elena S. Makarova, Assistant; Anastasia M. Uryadova, Postgraduate Student; Sergey I. Filimonov, Doctor of Chemical Sciences, Professor; Maria S. Shalabanova, Student; Sergey A. Ivanovskiy, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

<sup>1</sup>Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, makarovaes@ystu.ru

<sup>2</sup>Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky, Yaroslavl, Russia, s.ivanovskiy@yspu.org

**Keywords:**  
hexahydrochromeno[4,3-  
d]pyrimidinones, hydrazine  
hydrate, carbonylhydrazides

**Abstract.** The paper concerns with the study of the (4R\*,4aS\*,10bR\*)-chromeno[4,3-d]pyrimidine-2,5-diones aminolysis. According to the research results, a lactone cycle opening reaction is possible only when treating the chromanes with hydrazine hydrate.

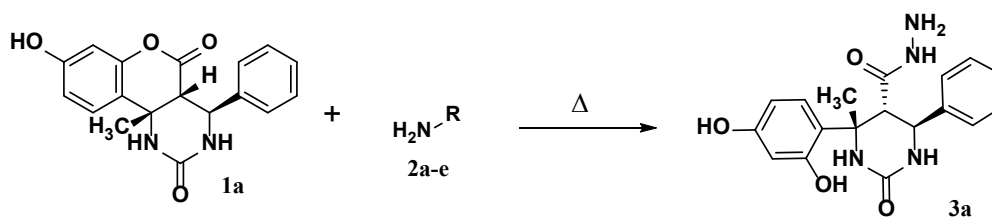
**For citation:**

Chirkova, Zh.V., Makarova, E.S., Uryadova, A.M., Filimonov, S.I., Shalabanova, M.S. & Ivanovsky, S.A. (2024) Aminolysis of hexahydrochromeno[4,3-d]pyrimidine-2,5-diones, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 5(1), pp. 114-121 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

**Introduction**

Substituted hydrazides are important biologically active structures in pharmacology [1-4]. They are used as antibacterial [5-11], neuroleptic drugs [12-14], etc. However, they are especially appreciated for their antitubercular action as one of the few pharmacophores capable for inhibiting the action of pathogenic microorganisms [15-19]. A number of new hydrazide derivatives also showed antiproliferative activity comparable to ibuprofen [20-24]. Moreover, hydrazides and pyrimidine hydrazides are very interesting in terms of preparation of more complex compounds. Noteworthy, hydrazine fragment-containing molecules are relatively rare in nature, but they have been isolated from plants [3, 4], marine organisms [1], and microorganisms. These compounds possess structural diversity and biological activity, although the enzymes involved in N-N bond formation have not yet been described in the scientific literature.

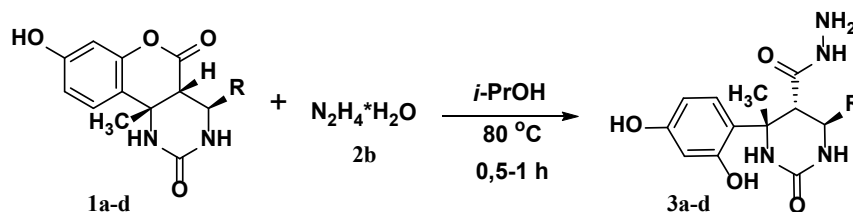
We investigated the aminolysis reaction of the lactone cycle of hydrazides and pyrimidine hydrazides to study the chemical properties of hexahydrochromeno[4,3-d]pyrimidine-2,5-diones. We used structure **1a** interacting with various aminating agents **2** (ammonia, aliphatic amines, hydrazine hydrate, phenylhydrazine) as a model compound. These studies continue earlier studies of pyrimidines interaction with various reagents [27].



2: R = -H (a), R = -NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (b), R = -NH-Ph (c), R = -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (d); R = -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (e)

The interaction of reagents **1a** and **2** was performed in various solvents (ethanol, isopropyl alcohol, DMFA, toluene) at temperatures 78–150 °C without the use of specific catalysts. The formation of target products was not registered with ammonia **2a**, amines **2d,e** and phenylhydrazine **2c** at prolonged heating at temperatures up to 100 °C; at 130–150 °C osmosis of the initial compounds was observed. We obtained the target carbohydrazide **3a** only with hydrazine hydrate **2b** using isopropyl alcohol as a solvent at 80 °C. The aminolysis of hexahydrochromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2,5-diones **1** proceeded similarly to the previously studied aminolysis of the corresponding pyrimidine thiourea derivatives [28].

Diastereomerically pure (4*R*<sup>\*</sup>,4*aS*<sup>\*</sup>,10*bR*<sup>\*</sup>)-chromeno[4,3-*d*]pyrimidines **1a-d** obtained according to the method of [29] were used as objects of further investigation. As a rule, syntheses with hydrazine hydrate **2b** proceeded in heterophase, and were completed rather quickly within 0.5-1.0 h. Isopropyl alcohol was chosen as the solvent because the target product was insoluble in it even at boiling. The progress of the reaction was monitored by TLC by disappearance of the substrate **1** stain. The yield of the target carbohydrazides **3a-d** reached 91–98%.



1, 3: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (a), R = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (b), R = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (c), R = 3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (d)

Table 1 summarizes the reaction conditions and yields for compounds **3a-d**.

**Table 1.** Reaction time and yield of pyrimidinone-5-carbohydrazides **3a-d**

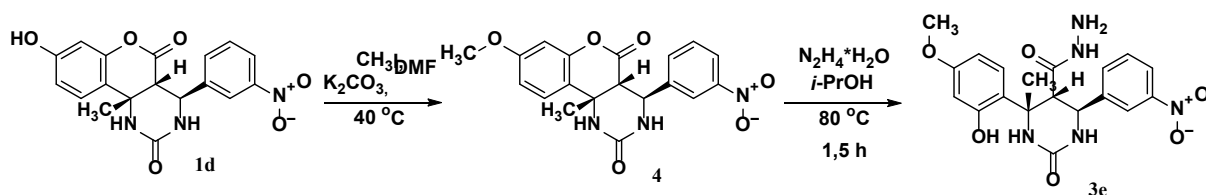
No.	1	R	Reaction time, min	Yield 3, %.
1	a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40	91
2	b	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	35	98
3	c	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	92
4	d	3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	98

The structure of the synthesized compounds **3a-d** was confirmed by a combination of IR and NMR spectroscopy data (including two-dimensional correlation NOESY) and mass spectrometry. We observed significant changes in the valence vibrations of the hydroxyl groups on the IR spectra compared to the condensed chromanes (in carbohydrazide they are practically absent due to the formation of hydrogen bonds). Also visually we observed disappearing of band of the lactone carboxyl group of the initial chromeno[4,3-*d*]pyrimidines **1**, and the appearing of amide group band instead. Molecular ion was usually not observed in the



electron impact mass spectra for compounds **3a-d**. However, only the fragmentation ion  $[M-NH_2NH_2]^+$  was detected with low intensity.

Intra- and intermolecular hydrogen bonds observed in  $^1H$  NMR spectra were the characteristic features of the products **3a-d**. It was observed in the exchange processes of hydrogen atoms of OH- and NH-groups with deuterated solvent water. This made it difficult to accurately integrate the "acidic protons" and identify the products. To reduce this effect, compound **1d** was methylated with methyl iodide according to the known procedure [29] to give the corresponding product **4**. This product was then treated with hydrazine hydrate under the above conditions. The structure of product **3e** was determined on the basis of two-dimensional correlation NOESY spectroscopy data (Fig. 1).



The key signals confirming the acyclic structure of carbohydrazides **3a-e** are the cross-peaks of the C(5)H proton with the proton of the amide NH-group, 4-CH<sub>3</sub>/3-NH, H(6)/1-NH. The values of CCCV  $J_{C(5)H,C(6)H}$  in  $^1H$  NMR spectra were practically unchanged compared to the analogous data of the original chromanes, and ranged 10.5-11.0 Hz [29]. The observed symmetric C(5)H/C(4)CH<sub>3</sub> cross-peak in the NOESY spectrum indicates the retention of the spatial configuration of the original (4R\*,4aS\*,10bR\*)-chromeno[4,3-d]pyrimidines **1** in the obtained hydrazides **3**.

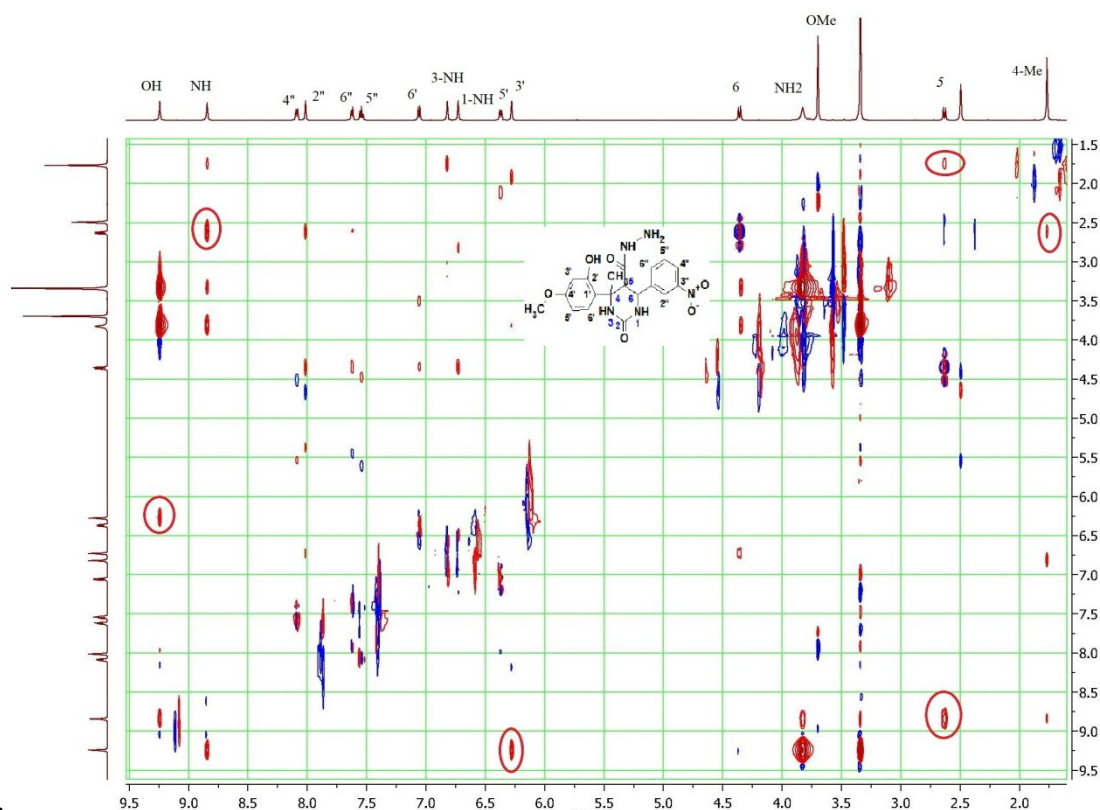


Fig. 1. NOESY spectrum fragment of compound **3e**



Hence, we have found that aminolysis of (4*R*\*,4*aS*\*,10*bR*\*)-hexahydrochromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2,5-diones and the methylated nitro derivative of chromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2,5-dione occurs only in the presence of hydrazine hydrate; it causes the formation of substituted (4*R*\*,5*S*\*,6*R*\*)-2-oxohexahydropyrimidine-5-carbohydrazides, the structure of which was confirmed by a set of spectral methods.

*The study was performed within the framework of the State assignment of Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky for 2024 from the Ministry of Education of the Russian Federation on the issue "Development of a new drug for the treatment of neurodegenerative diseases based on a monoamine oxidase inhibitor" (registry entry number 720000F.99.1.BN62AAA12000).*

### Experimental part

We recorded IR spectra in reflected light on a Spectrum Two PerkinElmer FT-IR spectrometer at 700-4000  $\text{cm}^{-1}$ . We recorded the NMR spectra on an apparatus "Bruker DRX-400" for DMSO-*d*<sub>6</sub> solutions at 30 °C. As reference for the chemical shifts we used the signals of the residual solvent protons in <sup>1</sup>H NMR ( $\delta_{\text{H}} = 2.50$  ppm) and <sup>13</sup>C NMR ( $\delta_{\text{C}} = 39.5$  ppm). We used tetramethylsilane signal (IOC RAS, Moscow, Russia) as a marker. Then we recorded mass spectra on a FINNIGAN MAT.INCOS 50 mass spectrometer at an ionization voltage of 70 eV and a temperature of 100–220 °C in the ionization chamber (IOC RAS, Moscow, Russia). We conducted elemental analysis in analytical laboratory INEOS RAS, Moscow, Russia on analyzer "PerkinElmer 2400"; melting and boiling points were determined on apparatus BüchiM-560.

Methods of synthesis and physicochemical characteristics of compounds **1** and **4** are described in [29].

We added 0.05 mL (1 mmol) of hydrazine hydrate **2b** to a suspension of 0.5 mmol of chromeno[4,3-*d*]pyrimidines **1a-d**, **4** in 3 mL isopropyl alcohol and heated at boiling point for 0.5-1.5 h. Then the precipitate was filtered off and washed with methylene chloride. It was dried on air.

**(4*R*\*,5*S*\*,6*R*\*)-4-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4-methyl-2-oxo-6-phenylhexahydropyrimidine-5-carbohydrazide (3a)**. Yield 326 mg (91%), T.melt. 253–256 °C. IR spectrum,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3509, 3417, 3398, 3335 (OH), 3282 (NH), 1650, 1615, 1511 (Ar), 1225, 1169. NMR spectrum <sup>1</sup>H (400 MHz,  $\delta$ , ppm., *J*/Hz): 1.73 (s, 3 H, C(4)CH<sub>3</sub>), 2.60 (d, 1 H, C(5)H, *J* = 10.5), 3.78 (br.s., 2H, NH<sub>2</sub>), 4.25 (d, 1 H, C(6)H, *J* = 10.5), 6.16 (m, 2 H, C(3',5')H), 6.36 (br.s., 1 H, N(1)H), 6.57 (br.s., 1 H, N(3)H), 6.97 (d, 1 H, C(6')H, *J* = 8.6), 7.12 - 7.27(m, 5 H, Ph), 8.77 (br.s., 1 H, CONH), 9.09 (br.s., 2 H, OH). NMR spectrum <sup>13</sup>C (100 MHz,  $\delta$ , ppm.): 27.68, 53.89, 55.10, 57.87, 103.74, 105.19, 120.42, 126.87, 127.67, 127.90 (2 C), 129.28 (2 C), 141.83, 155.89, 156.16, 157.13, 167.84. Mass spectrum (EI, 70 eV), *m/z* (*I*<sub>rel</sub>, %): 356 [*M*]<sup>+</sup> (4), 324 [*M*-NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (25), 309 (32), 189 (24), 187(100), 177(60), 148 (55), 136 (16), 132 (59), 106 (38), 104 (61), 91 (14), 77 (64). Found (%): C, 60.29; H, 5.63; N, 15.67. C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Calculated (%): C, 60.66; H, 5.66; N, 15.72.

**(4*R*\*,5*S*\*,6*R*\*)-4-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4-methyl-2-oxo-6-(4-chlorophenyl)hexahydropyrimidine-5-carbohydrazide (3b)**. Yield 384 mg (98%), T.melt. 297–300 °C. IR spectrum,



$\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3418, 3330 (OH), 3245 (NH), 1671 1662, 1638, 1519 (Ar), 1234, 1172, 1132. NMR spectrum  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$ , ppm.,  $J/\text{Hz}$ ): 1.74 (s, 3 H, C(4)Me), 2.54 (d, 1 H, C(5)H,  $J = 10.7$ ), 3.82 (br.s., 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.23 (d, 1 H, C(6)H,  $J = 10.7$ ), 6.16 (m, 2 H, C(3',5')H), 6.50 (s, 1 H, N(1)H), 6.65 (s, 1 H, N(3)H), 6.93 (d, 1 H, C(6')H,  $J = 8.7$ ), 7.19 (d, 2 H, C(2'',6'')H,  $J = 8.3$ ), 7.30 (d, 2 H, C(3'',5'')H,  $J = 8.3$ ), 8.79 (s, 1 H, CONH), 8.99 (br.s., 1 H, OH), 9.12 (br.s., 1 H, OH). NMR spectrum  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\delta$ , ppm.): 25.49, 53.32, 55.07, 57.87, 103.73, 105.21, 120.29, 127.79 (2 C), 129.28, 129.81 (2 C), 131.69, 140.58, 155.28, 156.13, 157.16, 167.61. Mass spectrum (EI, 70 eV),  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 358 [ $M-\text{NH}_2-\text{NH}_2$ ] $^+$  (7), 223 (16), 221 (35), 177 (55), 166 (28), 148 (51), 138 (34), 111 (24), 102 (28), 91 (25), 77 (50). Found (%): C, 55.18; H, 4.87; N, 14.29.  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_4$ . Calculated (%): C, 55.32; H, 4.90; N, 14.34.

**(4R\*,5S\*,6R\*)-4-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4-methyl-6-(4-methoxy-phenyl)-2-oxohexahydro pyrimidine-5-carbohydrazide (3c)**. Yield 357 mg (92%), T.melt. 252–254 °C. IR spectrum,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3392, 3312 (OH), 3216 (NH), 1662, 1622, 1511 (Ar), 1249, 1175. NMR spectrum  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$ , ppm.,  $J/\text{Hz}$ ): 1.73 (s, 3 H, C(4)Me), 2.54 (d, 1 H, C(5)H,  $J = 10.0$ ), 3.70 (s, 3 H, C(4'')OCH<sub>3</sub>), 3.78 (br.s., 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.19 (d, 1 H, C(6)H,  $J = 10.0$ ), 6.12-6.19 (m, 2 H, C(3',5')H), 6.27 (br.s., 1 H, N(1)H), 6.55 (br.s., 1 H, N(3)H), 6.79 (d, 1 H, C(6')H,  $J = 8.5$ ), 6.95 (d, 2 H, C(2'',6'')H,  $J = 8.5$ ), 7.09 (d, 2 H, C(3'',5'')H,  $J = 8.5$ ), 8.76 (br.s., 1 H, CONH), protons of two OH-groups are not observed due to rapid deuteronomy. NMR spectrum  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\delta$ , ppm.): 25.51, 53.23, 54.98, 55.16, 57.86, 103.74, 105.18, 113.21 (2 C), 120.47, 128.96 (2 C), 129.33, 133.46, 155.37, 156.18, 157.13, 158.38, 167.92. Mass spectrum (EI, 70 eV),  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 354 [ $M-\text{NH}_2-\text{NH}_2$ ] $^+$  (60), 217 (64), 204 (19), 177 (38), 162 (27), 148 (28), 135 (51), 121 (18), 110 (15). Found (%): C, 58.91; H, 5.71; N, 14.44.  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ . Calculated (%): C, 59.06; H, 5.74; N, 14.50.

**(4R\*,5S\*,6R\*)-4-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4-methyl-6-(3-nitrophenyl)-2-oxohexahydro pyrimidine-5-carbohydrazide (3d)**. Yield 350 mg (98%), T.melt. 205–208 °C. IR spectrum,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3452, 3329 (OH), 3237 (NH), 1669, 1639, 1527 (Ar), 1220, 1134. NMR spectrum  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$ , ppm.,  $J/\text{Hz}$ ): 1.75 (s, 3 H, C(4)Me), 2.61 (d, 1 H, C(5)H,  $J = 11.0$ ), 3.80 (br.s., 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.36 (d, 1 H, C(6)H,  $J = 11.0$ ), 6.13 - 6.22 (m, 2 H, C(3',5')H), 6.67 (s, 1 H, N(1)H), 6.73 (s, 1 H, N(3)H), 6.90 (d, 1 H, C(6')H,  $J = 8.3$ ), 7.55 (tr, 1 H, C(5'')H,  $J = 8.4$ ), 7.64 (d, 1 H, C(6'')H,  $J = 8.4$ ), 8.02 (d, 1 H, C(2'')H,  $J = 1.5$ ), 8.09 (dd, 1 H, C(4'')H,  $J = 1.5, 8.3$ ), 8.80 (s, 1 H, CONH), 9.15 (br.s., 1 H, OH). Protons of one OH-group are not observed due to rapid deuteronomy. NMR spectrum  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\delta$ , ppm.): 25.48, 53.51, 55.16, 57.95, 105.27, 110.63, 120.08, 122.37, 122.58, 129.26, 129.41, 135.06, 143.86, 147.35, 155.27, 156.16, 157.26, 167.36. Mass spectrum (EI, 70 eV),  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 369 [ $M-\text{NH}_2-\text{NH}_2$ ] $^+$  (1), 352 (11), 221 (100), 177 (75), 148 (42), 140 (23), 111 (14), 77 (16). Found (%): C, 53.67; H, 4.75; N, 17.40.  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6$ . Calculated (%): C, 53.86; H, 4.77; N, 17.45.

**(4R\*,5S\*,6R\*)-4-(4-Hydroxy-2-methoxyphenyl)-4-methyl-6-(3-nitrophenyl)-2-oxohexahydro pyrimidine-5-carbohydrazide (3e)**. Yield 145 mg (70%), T.melt. 260–262 °C. NMR spectrum  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\delta$ , ppm.,  $J/\text{Hz}$ ): 1.77 (s, 3 H, C(4)Me), 2.68 (d, 1 H, C(5)H,  $J = 11.0$ ), 3.70 (s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 4.38 (d, 1 H, C(6)H,  $J = 11.0$ ), 6.29 (d, 1 H, C(3'')H,  $J = 2.5$ ), 6.37 (dd, 1 H, C(5'')H,  $J = 8.7, 2.5$ ), 6.67 (s, 1 H, N(1)H), 6.75 (s, 1 H, N(3)H), 7.08 (d, 1 H, C(6')H,  $J = 8.7$ ), 7.55 (tr, 1 H, C(5'')H,  $J = 7.9$ ), 7.64 (d, 1 H, C(6'')H,  $J = 7.7$ ), 8.03 (d, 1 H, C(2'')H,  $J = 2.3$ ),



8.09 (dd, 1 H, C(4'')H,  $J = 2.3, 8.2$ ), 8.86 (s, 1 H, CONH), 9.21 (s, 1 H, OH). NMR spectrum  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\delta$ , ppm): 27.46, 53.54, 54.82, 55.08, 57.93, 102.35, 103.38, 121.88, 122.43, 122.59, 129.42, 129.47, 135.07, 143.77, 147.36, 155.25, 156.31, 159.19, 167.25. Mass spectrum (EI, 70 eV),  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ , %): 383 [ $M\text{-NH}_2\text{-NH}_2$ ] $^+$  (13), 232 (100), 191 (33), 177 (37), 166 (21), 150 (19), 147 (18), 105 (14), 102 (18), 77 (13). Found (%): C, 54.78; H, 5.18; N, 16.78.  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6$ . Calculated (%): C, 54.94; H, 5.10; N, 16.86.

## References

1. **Le Goff, G. & Ouazzani, J.** (2014) Natural hydrazine-containing compounds: Biosynthesis, isolation, biological activities and synthesis, *Bioorg. Med. Chem.*, 22(23), pp. 6529–6544. DOI: 10.1016/j.bmc.2014.10.011 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S096808961400724X> (accessed 15.01.2024)
2. **Taguchi, A., Nishiguchi, S., Shiozuka, M., Nomoto, T., Ina, M., Nojima, S., Matsuda, R., Nonomura, Y., Kiso, Y., Yamazaki, Y., Yakushiji, F. & Hayashi, Y.** (2012) Negamycin analogue with readthrough-promoting activity as a potential drug candidate for Duchenne muscular dystrophy, *ACS Med. Chem. Lett.*, 3(2), pp. 118–122. DOI: 10.1021/ml200245t [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ml200245t> (accessed 15.01.2024)
3. **Bordoloi, M., Kotoky, R., Mahanta, J.J., Sarma, T.C. & Kanjilal, P.B.** (2009) Anti-genotoxic hydrazide from *Crinum defixum*, *Eur. J. Med. Chem.*, 44(6), pp. 2754–2757. DOI: 10.1016/j.ejmech.2008.09.041 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523408004601> (accessed 15.01.2024)
4. **Liu, J.T., Yu, J.C., Jiang, H.M., Zhang, L.Y., Zhao, X.J. & Fan, S.D.** (2008) Crystal structure and properties of the carboxylic acid derivatives of *Schizonpeta mulifida*, *Chin. J. Chem.*, 26(6), pp. 1129–1132. DOI: 10.1002/cjoc.200890201 [online]. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjoc.200890201> (accessed 15.01.2024)
5. **Masunari, A. & Tavares, L.C.** (2007) A new class of nifuroxazide analogues: synthesis of 5-nitrothiophene derivatives with antimicrobial activity against multidrug-resistant *Staphylococcus aureus*, *Bioorg. Med. Chem.*, 15(12), pp. 4229–4236. DOI: 10.1016/j.bmc.2007.03.068 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0968089607002684> (accessed 10.01.2024)
6. **Loncle, C., Brunel, J.M., Vidal, N., Dherbomez, M. & Letourneux, Y.** (2004) Synthesis and antifungal activity of cholesterol-hydrazone derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 39(12), pp. 1067–1071. DOI: 10.1016/j.ejmech.2004.07.005 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523404001564> (accessed 10.12.2023)
7. **Tapanyğit, O., Demirkol, O., Güler, E., Erşatır, M., Çam, M.E. & Giray, E.S.** (2020) Synthesis and investigation of anti-inflammatory and anticonvulsant activities of novel coumarin-diacylated hydrazide derivatives, *Arab. J. Chem.*, 13(12), pp. 9105–9117. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.10.034 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535220304408> (accessed 19.12.2023)
8. **Andrews, B., Komathi, K. & Mohan, S.** (2017) Synthesis and comparing the antibacterial activities of pyrimidine derivatives, *J. Chem. Sci.*, 129(3), pp. 335–341. DOI: 10.1007/s12039-017-1228-z [online]. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12039-017-1228-z> (accessed 19.12.2023)
9. **Shcherbakov, K.V., Burgart, Y.V. & Saloutin, V.I.** (2009) Transformations of 3-(1-aminoethylidene)-5,6,7,8-tetrafluorobenzopyran-2,4-dione with hydrazines, *Heterocycles*, 78(2), pp. 347–356. DOI: 10.3987/COM-08-11495.
10. **Yatcherla, S.R., Islam, A., Dussa, N. & Bollikolla, H.B.** (2015) Synthesis, characterization and antibacterial activity of some new 3-(3-(trifluoromethyl)-phenyl)-3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-propanehydrazones, *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.*, 54B(9), pp. 1162–1167 [online]. Available at: <https://nopr.niscpr.res.in/handle/-123456789/32270> (accessed 19.12.2023)
11. **Dang-I, A.Y., Huang, T., Mehwish, N., Dou, X., Yang, L., Mukwaya, V., Xing, C., Lin, S. & Feng, C.-L.** (2020) Antimicrobial Activity with Enhanced Mechanical Properties in Phenylalanine-Based Chiral Coassembled Hydrogels: The Influence of Pyridine Hydrazide Derivatives, *ACS Appl. Bio Mater.*, 3(4), pp. 2295–2304. DOI: 10.1021/acsbm.0c00075 [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsbm.0c00075> (accessed 19.01.2024)



12. **Ergenc, N., Günay, N.S. & Demirdamar, R.** (1998) Synthesis and antidepressant evaluation of new 3-phenyl-5-sulfonamidoindole derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 33(2), pp. 143–148. DOI: 10.1016/S0223-5234(98)80039-1 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523498800391> (accessed 10.01.2024)
13. **Macedo, D., Filho, A.J.M.C., Soares de Sousa, C.N., Quevedo, J., Barichello, T., Junior, H.V.N. & Freitas de Lucena, D.** (2017) Antidepressants, antimicrobials or both? Gut microbiota dysbiosis in depression and possible implications of the antimicrobial effects of antidepressant drugs for antidepressant effectiveness, *J. Affective Disord.*, 208, pp. 22–32. DOI: 10.1016/j.jad.2016.09.012 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165032716308813> (accessed 19.12.2023)
14. **Verma, G., Marella, A., Shaquiquzzaman, M., Akhtar, M., Ali, M.R. & Alam, M.M.** (2014) A review exploring biological activities of hydrazones, *J. Pharm. Bioall. Sci.*, 6(2), pp. 69–80. DOI: 10.4103/0975-7406.129170 [online]. Available at: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24741273> (accessed 19.12.2023)
15. **Mashkovsky, M.D.** (2019) *Medicinal products*. M.: Novaya Volna (in Russian).
16. **Atta, A., Fahmy, S., Rizk, O., Sriram, D., Mahran, M.A. & Labouta, I.M.** (2018) Structure-based design of some isonicotinic acid hydrazide analogues as potential antitubercular agents, *Bioorg. Chem.*, 80, pp. 721–732. DOI: 10.1016/j.bioorg.2018.07.028 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045206818305686> (accessed 29.12.2023)
17. **Villamizar-Mogotocoro, A.F., Vargas-Méndez, L.Y. & Kouznetsov, V.V.** (2020) Pyridine and quinoline molecules as crucial protagonists in the never-stopping discovery of new agents against tuberculosis, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 51(5), pp. 1130–1164. DOI: 10.1016/j.ejps.2020.105374 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0928098720301639> (accessed 19.12.2023)
18. **Torosyan, S.A., Nuriakhmetova, Z.F., Gimalova, F.A., Egorov, V.A. & Miftakhov, M.S.** (2020) 4H-Thieno[3,2-b]pyrrole-5-carbohydrazides and Their Derivatives, *Russ. J. Org. Chem.*, 56(9), pp. 1545–1549. DOI: 10.1134/S1070428020090079 [online]. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428020090079> (accessed 10.01.2024)
19. **Bijev, A.** (2006) New heterocyclic hydrazones in the search for antitubercular agents: Synthesis and in vitro evaluations, *Lett. Drug. Des. Discov.*, 3(7), pp. 506–512. DOI: 10.2174/157018006778194790 [online]. Available at: <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/lddd/2006/00000003/00000007/art00010> (accessed 10.01.2024)
20. **Paprocka, R., Wiese-Szadkowska, M., Helmin-Basa, A., Mazur, L., Kutkowska, J., Michalkiewicz, J., Modzelewska-Banachiewicz, B. & Pazderski, L.** (2018) Synthesis and evaluation of new amidrazone-derived hydrazides as a potential anti-inflammatory agents, *Monatsh. Chem.*, 149(8), pp. 1493–1500. DOI: 10.1007/s00706-018-2197-8 [online]. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00706-018-2197-8> (accessed 10.01.2024)
21. **Todeschini, A.R., de Miranda, A.L.P., da Silva, K.C.M., Parrini, S.C. & Barreiro, E.J.** (1998) Synthesis and evaluation of analgesic, anti-inflammatory and antiplatelet properties of new 2-pyridylarylhydrazone derivatives, *Eur. J. Med. Chem.*, 33(3), pp. 189–199. DOI: 10.1016/S0223-5234(98)80008-1 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523498800081> (accessed 20.12.2023)
22. **Khodov, I.A., Efimov, S.V., Klochkov, V.V., Alper, G.A. & Batista de Carvalho, L.A.E.** (2014) Determination of preferred conformations of ibuprofen in chloroform by 2D NOE spectroscopy, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 65, pp. 65–73. DOI: 10.1016/j.ejps.2014.08.005 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0928098714003145> (accessed 10.01.2024)
23. **Checker, R., Sharma, D., Sandur, S.K., Subrahmanyam, G., Krishnan, S., Poduval, T.B. & Sainis, K.B.** (2010) Plumbagin inhibits proliferative and inflammatory responses of T cells independent of ROS generation but by modulating intracellular thiols, *J. Cell. Biochem.*, 110(5), pp. 1082–1093. DOI: 10.1002/jcb.22620 [online]. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jcb.22620> (accessed 10.12.2023)
24. **Hruskova, K., Potuckova, E., Hergeselova, T., Liptakova, L., Haskova, P., Mingas, P., Kovarikova, P., Simunek, T. & Vavrova, K.** (2016) Aroylhydrazone iron chelators: Tuning antioxidant and antiproliferative properties by hydrazide modifications, *Eur. J. Med. Chem.*, 120, pp. 97–110. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.05.015 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523416303944> (accessed 10.01.2024)





25. Taguchi, A., Hamada, K., Kotake, M., Shiozuka, M., Nakaminami, H., Pillaiyar, T., Takayama, K., Yakushiji, F., Noguchi, N., Usui, T., Matsuda, R. & Hayashi, Y. (2014) Discovery of natural products possessing selective eukaryotic readthrough activity: 3-epi-deoxynegamycin and its leucine adduct, *Chem. Med. Chem.*, 9(10), pp. 2233–2237. DOI: 10.1002/cmdc.201402208 [online]. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cmdc.201402208> (accessed 10.01.2024)
26. Roupas, P., Keogh, J., Noakes, M., Margetts, C. & Taylor, P. (2010) Mushrooms and agaritine: A mini-review, *J. Funct. Foods*, 2(2), pp. 91–98. DOI: 10.1016/j.jff.2010.04.003 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1756464610000241> (accessed 10.01.2024)
27. Uryadova, A.M., Makarova, E.S. & Filimonov, S.I. (2023) Diastereoselective synthesis of chromeno[4,3-d]pyrimidines, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(2), pp. 66–71 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-2> (accessed 08.01.2024)
28. Makarova, E.S., Kabanova, M.V., Danilova, A.S., Filimonov, S.I., Smirnova, E.A. & Shetnev, A.A. (2021) Synthesis and properties of substituted 2-thioxohexahydropyrimidine-5-carbohydrazides, *Russ. Chem. Bull.*, 70(7), pp. 1377–1382. DOI: 10.1007/s11172-021-3226-z [online]. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-021-3226-z> (accessed 10.01.2024)
29. Makarova, E.S., Kabanova, M.V., Filimonov, S.I., Shetnev, A.A. & Saponitsky, K.Yu. (2022) Synthesis of substituted hexahydro-2H-chromeno[4,3-d]pyrimidine-2,5-diones and their modification at the hydroxy group, *Russ. Chem. Bull.*, 71(5), pp. 1034–1042. DOI: 10.1007/s11172-022-3505-3 [online]. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-022-3505-3/> (accessed 10.01.2024)

Received 04.03.2024

Approved after reviewing 12.03.2024

Accepted 14.03.2024



## Cu(II) AND Fe(II) ION SORPTION BY COTTON CELLULOSE MODIFIED WITH DIETHYLENETRIAMINE

T. E. Nikiforova, D. A. Vokurova

**Tatiana E. Nikiforova**, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor; **Daria A. Vokurova**, Postgraduate Student, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, [tatianaenik@mail.ru](mailto:tatianaenik@mail.ru); [fresh-limon@mail.ru](mailto:fresh-limon@mail.ru)

**Keywords:** cotton cellulose, modification, diethylene triamine, sorption, ions Cu(II) u Fe(II)

**Abstract.** The authors have developed new effective sorbent based on chemically modified cotton cellulose. The modification process consists of two stages, including sequential treatment of cellulose with epichlorohydrin and diethylene triamine. The authors present the optimal modification conditions for the obtained sorbent. It allows ones' to achieve the highest values of sorption capacity for the extraction of iron(II) and copper(II) ions from aqueous solutions. The authors investigated the kinetics and equilibrium of heavy metal ion sorption in the system "cellulose sorbent - aqueous solution of metal sulphate" for original and modified cotton cellulose. Processing of the kinetic experiment results indicates that the kinetics of metal ion sorption is described most correctly in the framework of the pseudo-second-order kinetics model. Isotherms of heavy metal ions sorption clearly indicate the growth of sorption capacity for the modified sorbent in comparison with the original one. Processing of experimental isotherms within the Langmuir model made it possible to determine the values of the maximum sorption capacity ( $A_{\infty}$ ) of original and modified with diethylenetriamine cotton cellulose with respect to Cu(II) and FE(II) ions. It was found that the  $A_{\infty}$  of the modified sorbent was about 3 times higher than the ultimate sorption capacity of original cotton cellulose towards iron(II) and Cu(II) IONS. Comparison of IR spectra of the original cellulose samples and cellulose treated with diethylenetriamine indicates the changes that occurred during chemical modification. The paper presents SEM images showing the changes in the surface structure of the modified sorbent compared to the original one.

### For citation:

Nikiforova, T.E. & Vokurova, D.A. (2024) Cu (II) and Fe (II) ion sorption by cotton cellulose modified with diethylenetriamine, *From Chemistry To Technology Step-By-Step*, 5(1), pp. 122-130 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

### Introduction

Environmental pollution by heavy metal ions has become one of the main problems worldwide in recent years [1]. Their environmental accumulation is promoted by the development of industry, transport, agriculture, and urban growth [2]. Natural sources



such as volcanic activity, weathering of rocks, etc. contribute heavy metals into the environmental pollution [3]. These types of pollutants are stable in nature, non\_biodegradable and can be transported long distances with air and water flows [4].

Environmental pollution by heavy metal ions can have a negative impact on soil characteristics. They block the synthesis of enzymes by soil microorganisms, plants, animals, and disrupt the processes of nitrogen transformation and decomposition of organic matter. A number of heavy metals (chromium, copper, mercury, nickel, cadmium, lead, zinc, cobalt, etc.) are often found in water bodies, and even in trace amounts can have a harmful effect on the inhabitants of aquatic ecosystems and humans due to their bioaccumulation [5].

A lot of heavy metals, such as lead, mercury, cadmium, zinc, copper, iron, etc., have a toxic effect on the human and animal organism, affecting various organs and systems [6]. They are included in food chains. As a result, they can be transferred to the human body in high concentrations. Consequently, the protection of water and soil from heavy metal pollution is directly related to the protection of human health. Therefore, much attention is paid to the solution of the water purification problem.

Many different methods used to remove heavy metal ions from contaminated water: filtration, ion exchange, electrochemical purification, chemical precipitation, membrane filtration, reverse osmosis, and adsorption processes [7]. Most of these methods are expensive, require specialised equipment, and are not effective at low metal concentrations. This promotes the development of sorption method based on the use of clays, zeolites, ion exchange resins, activated carbon, silica gel, activated aluminium oxide, etc. as sorbents [8-10]. Furthermore, the search for cheaper, environmentally friendly and effective adsorbing materials based on wastes or by-products of the agro-industrial complex containing cellulose and protein components [11-13]. To increase their efficiency, sorbents based on cellulose [14-15], flax fibre [16], chitosan [17] wool keratin [18], etc. are modified in various ways.

The purpose of this study is to develop a sorbent based on cotton cellulose modified with diethylene triamine, which has high sorption properties towards heavy metal ions.

### **Main body**

We used cotton cellulose (GOST 595-79) as a sorbent. It was preconditioned in NaOH solution (pH = 8-10) for 60 min and thoroughly squeezed. We modified cotton cellulose by its sequential treatment with epichlorohydrin at 50–70 °C for 0.5-1.0 h with subsequent filtration, and with diethylene triamine at 30–50 °C for 1-2 h with continuous stirring. We washed the obtained product with distilled water to neutral pH value of the wash water and dried to constant weight.

**Kinetics and equilibrium of sorption.** The authors studied the kinetics of Cu(II) and Fe(II) ions sorption by the method of limited volume solution at static conditions under stirring [19] with an initial concentration of metal cations ( $C_0$ ) at  $1.5 \cdot 10^{-4}$  mol/l. We separated the solution from the sorbent by filtration at regular intervals during the experiment and determined the current concentration of metal cations ( $C_t$ ) in it by atomic absorption spectroscopy (210 VGP unit).



The recovery rate of metal ions  $\alpha$  (%) was calculated by the formula

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100. \quad (1)$$

The authors placed 0.1 g of sorbent suspensions in a number of test tubes and poured them into 10 ml of aqueous solution of Cu(II) and Fe(II) sulfates with concentrations ranging from  $1.5 \cdot 10^{-4}$  to  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l; kept them under stirring until equilibrium was reached. We then separated the solution from the sorbent by filtration and determined its equilibrium concentration of metal cations ( $C_\tau$ ) by atomic absorption spectroscopy on a 210VGP unit.

We determined the equilibrium sorption capacity  $A$  (mol/kg) by the formula

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V, \quad (2)$$

where  $C$  is the equilibrium concentration of metal ions, mol/l;  $m$  is the mass of the sorbent suspension, g;  $V$  is the volume of solution, litres.

We calculated the relative bias of the experiments on the basis of experimental data; each point represents the average of two parallel experiments [20]. The bias of the experiment did not exceed 10%.

### Discussion of the results of the study

Figure 1 shows the scheme of cotton cellulose modification by its sequential treatment with epichlorohydrin and diethylene triamine.

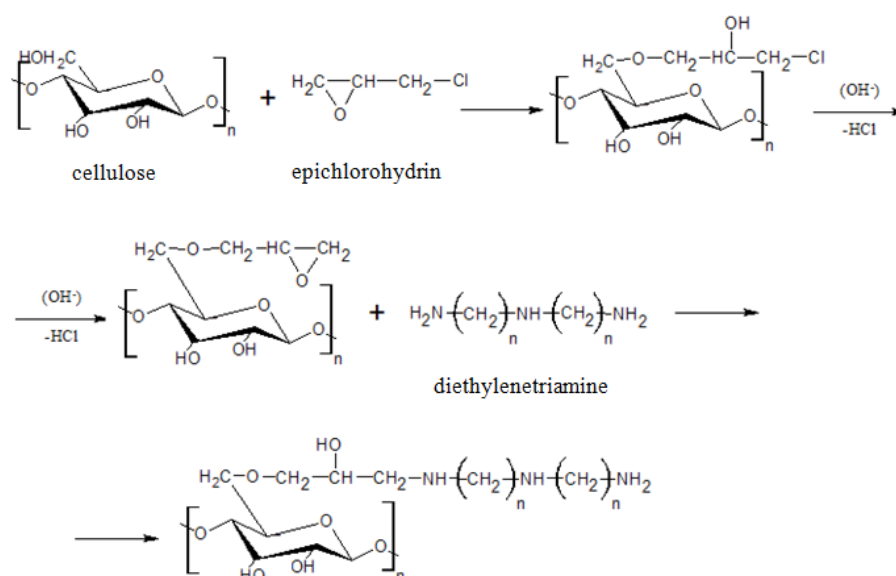


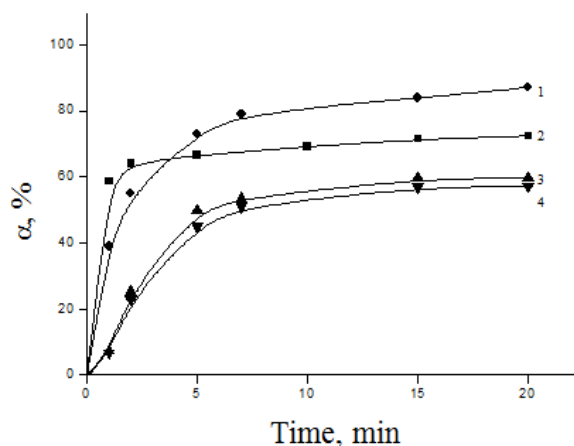
Fig. 1. Cotton cellulose modification

The time to reach sorption equilibrium in the heterophase system "cellulose sorbent - aqueous metal sulphate solution" was determined from the kinetic experiment on the extraction of Cu(II) and Fe(II) ions by the original and modified sorbent. Fig. 2 shows the experimental results.

The time to reach sorption equilibrium using original and modified cotton cellulose is 20 minutes, according to the data obtained. Indeed, the recovery rate of copper ions is slightly



higher than both sorbent samples iron ions. The recovery rate of metal cations is higher for the modified cellulose sample compared to the original one.



**Fig. 2.** Kinetic curves of sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  (1, 3) and  $\text{Fe}^{2+}$  (2, 4) ions from aqueous solutions of original (3, 4) and modified (1, 2) cotton cellulose

The reaction order was determined using pseudo-first (3) and pseudo-second (4) order kinetic models in the processing of experimental data:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}), \tag{3}$$

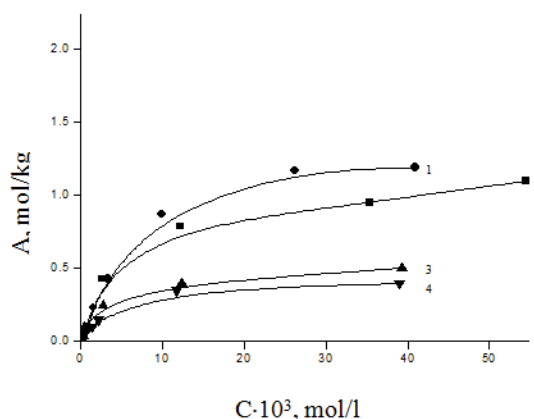
$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}}. \tag{4}$$

Table 1 presents the results of processing the kinetic curves of Cu(II) and Fe(II) ion sorption by the original and modified cellulose within the framework of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models. Higher correlation coefficients (0.99) were obtained when the experimental data were processed using the pseudo-second-order kinetic model.

**Table 1.** Results of processing of kinetic curves of Cu(II) and Fe(II) ions sorption by original and modified cellulose within the framework of chemical kinetics models

Metal ion	Equilibrium sorption value	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	$q_{es}$ , mg/g	$q_{es}$ , mg/g	$k_1$ , min <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_{es}$ , mg/g	$k_2$ , g/mg min	$R^2$
Non-modified cellulose							
Cu(II)	0.55	0.46	0.18	0.80	0.64	0.29	0.99
Fe(II)	0.53	0.49	0.18	0.89	0.62	0.23	0.99
Diethylene triamine modified cellulose							
Cu(II)	0.83	0.67	0.28	0.98	0.85	1.15	0.99
Fe(II)	0.74	0.62	0.24	0.97	0.78	1.10	0.99

Isotherms of sorption of Cu(II), Fe(II) ions from aqueous solutions of their sulphates were obtained to determine the ultimate sorption capacity of original cotton cellulose and cellulose modified with diethylenetriamine. Fig. 3 shows the experimental results.



**Fig. 3.** Sorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  (1, 3) and  $\text{Fe}^{2+}$  (2, 4) ions from aqueous solutions of original (3, 4) and diethylenetriamine modified (1, 2) cotton cellulose

The Langmuir adsorption isotherm equation was used to process the experimental data

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (5)$$

where  $A_{\infty}$  is the limiting or maximum sorption capacity of the sorbent for a given metal, mol/kg;  $K$  is the concentration constant of sorption equilibrium, characterizing the intensity of the sorption process, l/mol.

Linearisation of the sorption isotherms according to the equation

$$\frac{C_e}{A} = \frac{C_e}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \quad (6)$$

allows us to determine graphically the values of  $A_{\infty}$  and  $K$  in the Langmuir equation from the experimental data on the distribution of the studied sorbate in the heterophase system "aqueous solution - cellulose sorbent". The results obtained by processing the isotherms of heavy metal ions sorption by original and modified cellulose according to the Langmuir model are presented in Table 2.

**Table 2.** Processing parameters of sorption isotherms of Cu(II) and Fe(II) ions by original and modified cotton pulp according to the Langmuir model

Metal cation	$K$ , l/mol	$1/A_{\infty}$	Correlation coefficient	$A_{\infty}$ , mol/kg
Non-modified cellulose				
Cu(II)	909.1	$2,0 \pm 0,02$	0.99	0.50
Fe(II)	961.5	$2,5 \pm 0,02$	0.99	0.40
Diethylene triamine modified cellulose				
Cu(II)	327.3	$0,69 \pm 0,03$	0.99	1.44
Fe(II)	415.1	$0,77 \pm 0,05$	0.98	1.29

The experimental data on the sorption of Cu(II) and Fe(II) ions by the original and modified cotton cellulose are well approximated by the Langmuir equation. The data presented in Fig. 3 and Table 2, the ultimate sorption capacity ( $A_{\infty}$ ) of cotton cellulose modified with diethylenetriamine is about three times higher than the  $A_{\infty}$  of the original cellulose for Cu(II) and Fe(II) ions. The obtained values of  $A_{\infty}$  of modified cellulose



(approximately 1.4 and 1.3 mol/kg for sorption of Cu(II) and Fe(II) ions, respectively) indicate good binding ability of the obtained sorbent towards these metals.

**The sorbents were investigated by IR spectroscopy, EDS, and SEM methods.** The observed increase in the ultimate sorption capacity of modified cotton cellulose compared to the  $A_{\infty}$  of the original cellulose is explained by the appearance of new functional groups binding ions of the studied heavy metals as a result of sorbent modification. To detect them, IR spectra of the original and modified sorbents samples were obtained (Fig. 4).

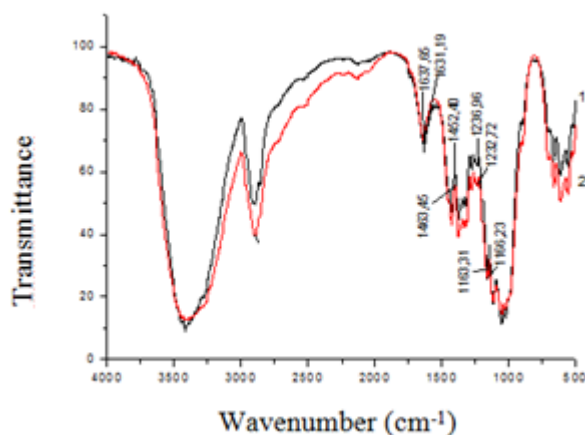


Fig. 4. IR spectra of cotton cellulose: 1 - original; 2 - cellulose treated with diethylenetriamine

By comparing the IR spectra of the original cotton cellulose and the cellulose modified with diethylenetriamine, differences were found in the region of 1650–1450  $\text{cm}^{-1}$  and 1300–1000  $\text{cm}^{-1}$ . There observed the deformation vibrations of the N-H bond in amines and amides and the valence vibrations of the C-N bond in amines, respectively. According to Figure 4, the most significant changes as a result of modification are related to the band shift in the spectrum of the original sorbent at 1452  $\text{cm}^{-1}$  to the 1463  $\text{cm}^{-1}$  position in the spectrum of cellulose modified with diethylenetriamine. Therefore, the sorbent modification results in the fixation of nitrogen-containing polymer on its surface, which is evident in the spectrum.

This is also confirmed by the results of the elemental composition analysis of the sorbent surface performed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). It indicates the appearance of nitrogen in the modified sample. Fig. 5 shows the elemental analysis of the original (a) and modified (b) sorbent samples after sorption of  $\text{Fe}^{2+}$  ions.

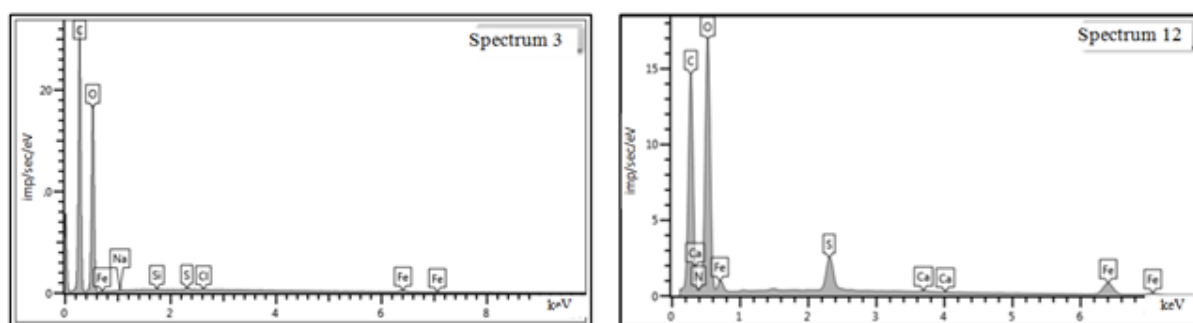
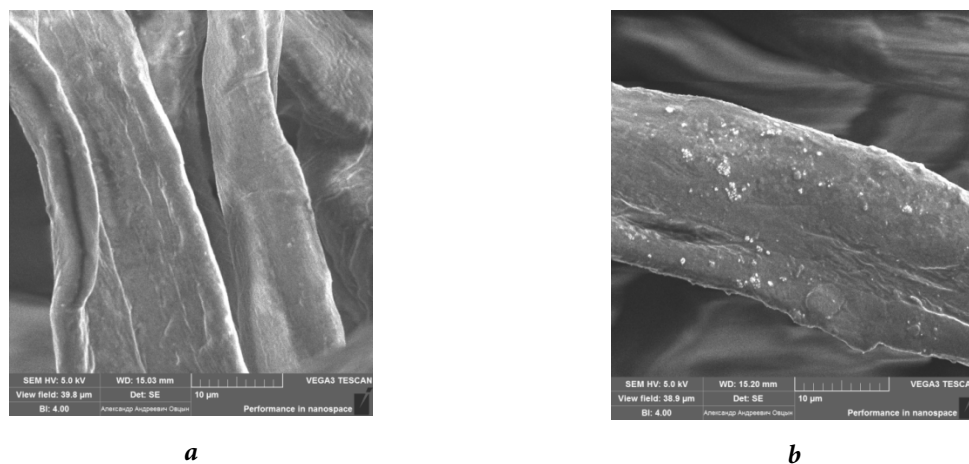


Fig. 5. The elemental analysis of cotton cellulose after Fe (II) sorption: a - original cellulose; b - cellulose modified with diethylenetriamine



**Investigation of sorbents structure by SEM method.** SEM-images of the original cotton cellulose and modified sorbent on its basis were made using a scanning electron microscope "VEGA3 SBH". The study of the samples surface layer structure by electron microscopy methods showed changing of the sorbent surfacemicrorelief under the modifying agent influence (Fig. 6). The surface of cellulose modified with diethylenetriamine becomes rougher (see Fig. 6, *b*) compared to the original cotton cellulose (see Fig. 6, *a*):



**Fig. 6.** SEM images of the sorbent surface layer: *a* - original cotton cellulose; *b* - cotton cellulose modified with diethylenetriamine

Thus, the SEM microscopic studies show the presence of changes in the surface structure of the modified cotton cellulose based sorption material as a result of the modification performed.

## Conclusions

A novel sorbent capable of efficient extraction of Cu(II) and Fe(II) ions from aqueous solutions has been developed as a result of chemical modification of cotton cellulose with diethylene triamine. The study of heavy metal sorption indicates an increase in the efficiency of the process when using this sorbent compared to the original cellulose. The degree of metal ions extraction in the kinetic experiment increases by 15-20%. The ultimate sorption capacity of cotton cellulose modified with diethylenetriamine is 1.44 and 1.29 mol/kg for copper and iron ions, respectively.

The study of the modified sorbent by IR spectroscopy indicates that the modification of the sorbent results in the fixation of nitrogen-containing polymer on its surface. Analysis of the sorbent surface elemental composition by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) indicates the presence of nitrogen in the modified sample. It was found by SEM that under the influence of the modifying agent the sorbent surface microrelief changes compared to the original cotton cellulose.

## Acknowledgements

*The research was conducted using the resources of the ISUCT Centre for the Collective Use of Scientific Equipment (supported by the Russian Ministry of Education and Science, Agreement No. 075-15-2021-671). The study was conducted within the framework of a government research assignment. Subject № FZZW-2024-0004.*





## References

1. Syeda, H.I. & Yap, P.-S. (2022) A review on three-dimensional cellulose-based aerogels for the removal of heavy metals from water, *Science of the Total Environment*, 807, 150606 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150606>
2. Aldaz, B., Figueroa, F. & Bravo, I. (2020) Cellulose for the effective decontamination of water pollution, *Rev. Bionatura*, 5, pp. 1150–1155 [online]. Available at: <https://doi.org/10.21931/RB/2020.05.02.13>
3. Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N. & Sharma, A.K., Kumar, S. (2021) Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater, *A review Journal of Water Process Engineering*, 42, 102148 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
4. Mahurpawar, M. (2020) Effects of heavy metals on human health, *Ann. Trop. Med. Public Heal.*, 23 [online]. Available at: <https://doi.org/10.36295/asro.2020.231125>
5. Humelnicu, D., Lazar, M.M., Ignat, M., Dinu, I.A., Dragan, E.S. & Dinu, M.V. (2020) Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores, *J. Haz. Mat.*, 381, 120980 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
6. Beni, A.-A. & Esmaceli, A. (2020) Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100503 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
7. Aslam, A.A., Hassan, S.U., Saeed, M.H., Kokab, O., Ali, Z., Nazir, M.S., Siddiqi, W. & Aslam, A.A. (2023) Cellulose-based adsorbent materials for water remediation: Harnessing their potential in heavy metals and dyes removal, *Journal of Cleaner Production*, 421, 138555 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138555>
8. Prokofev, V.Yu. & Gordina, N.E. (2013) A study of thermal treatment and hydrothermal crystallization stages in production of granulated zeolite from mechanically activated metakaolin, *Zhurnal Prikladnoj Khimii*, 86(3), pp. 332–338. DOI: 10.1134/S1070427213030075 (in Russian).
9. Prokofev, V.Yu., Gordina, N.E. & Zhidkova, A.B. 2011. Sintez granulirovannyh ceolitov so strukturoj NAA iz kaolina, *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 54(12), pp. 77–80 (in Russian).
10. Burakov, A.E., Galunin, E.V., Burakova, I.V., Kucherova, A.E., Agarwal, S., Tkachev, A.G. & Gupta, V.K. (2018) Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review? *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 148, pp. 702–712 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034>
11. Nazaripour, M., Reshadi, M.A.M., Mirbagheri, S.A., Nazaripour, M. & Bazargan, A. (2021) Research trends of heavy metal removal from aqueous environments, *Journal of Environmental Management*, 287, 112322 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112322>
12. Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A., Rodionova, M.V. & Modina, Ye.A. (2009) Sorption of zinc ions by products containing cellulose and protein components, *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 52(3), pp. 27–31 (in Russian).
13. Dey, P., Mahapatra, B.S., Juyal, V.K., Pramanick, B., Negi, M.S., Paul, J. & Singh, S.P. (2021) Flax processing waste – A low-cost, potential biosorbent for treatment of heavy metal, dye and organic matter contaminated industrial wastewater, *Industrial Crops & Products*, 174, 114195 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114195>
14. Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Vokurova, D.A. (2023) Sorption of copper(II) ions in a heterophase system "aqueous solution - modified cellulose", *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 66(12), pp. 91–100. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6814 (in Russian).
15. Nikiforova, T.E. Kozlov V.A. & Loginova V.A. (2014) Peculiarities of the adsorption of heavy-metal ions from aqueous media by modified cellulose, *Adsorption Science & Technology*, 32(5), pp. 389–402.
16. Nikiforova, T.E., Vokurova, D.A. & Sofronov, A.R. (2022) Extraction of copper ions by a sorbent based on flax fiber modified with L-arginine, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(3), pp. 78–86. DOI: 10.52957/27821900\_2022\_03\_78 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3> (in Russian).



17. **Anantha, R.K. & Kota, S.** (2018) Bio-composites for the sorption of copper from aqueous solution: A comparative study, *Groundwater for Sustainable Development*, 7, pp. 265–276 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.007>
18. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Sionikhina, A.N.** (2019) Peculiarities of Sorption of Copper(II) Ions by Modified Wool Keratin, *Fizikohimiya poverhnosti i zashchity materialov*, 55(5), pp. 849–857 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1134/S2070205119050186> (in Russian).
19. **Kokotov, Yu.A. & Pasechnik, V.A.** (1970) *Equilibrium and kinetics of ion exchange*. L.: Khimiya (in Russian).
20. **Ahnazarova, S.L. & Kafarov, V.V.** (1985) *Methods of Optimizing Experiments in Chemical Technology*. Moscow: Vysshaya shkola (in Russian).

*Received 30.01.2024*

*Approved after reviewing 12.02.2024*

*Accepted 12.03.2024*



## EFFICIENCY ASSESSMENT OF GAS-LIQUID EJECTION APPARATUS WITH DIFFERENT EJECTOR DIAMETERS

V.K. Leontiev<sup>1</sup>, K.N. Budnikov<sup>1</sup>, I.A. Potkin<sup>1</sup>, E.B. Kochetkova<sup>2</sup>

Valery K. Leontiev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Kirill N. Budnikov, Student; Ivan A. Potkin, Student; Ekaterina B. Kochetkova, Postgraduate Student

<sup>1</sup>Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, [leontievvk@ystu.ru](mailto:leontievvk@ystu.ru); [budnikovkn.19@edu.ystu.ru](mailto:budnikovkn.19@edu.ystu.ru); [potkinia.19@edu.ystu.ru](mailto:potkinia.19@edu.ystu.ru)

<sup>2</sup>Forensic Institution of the Federal Fire Fighting Service "Test Fire Laboratory" for the Yaroslavl Region, Yaroslavl, Russia, [spa-ekaterina@yandex.ru](mailto:spa-ekaterina@yandex.ru)

---

**Keywords:**

gas-liquid ejector, atomisation, dispersion, "sulphite number", efficiency

**Abstract.** The article describes the analysis of gas-liquid ejection apparatuses designs. The authors consider the trends of design for innovative apparatuses, and dwell on implementation for devices using the process of liquid atomisation. The conducted experimental studies allow us to assess the efficiency of gas-liquid ejection apparatus. The article considers the experimental dependences of the "sulphite number" on the pressure drop across the nozzle and the ejector diameter.

---

**For citation:**

Leontiev, V.K., Budnikov, K.N., Potkin, I.A., & Kochetkova, E.B. (2023) Efficiency assessment of gas-liquid ejection apparatus with different ejector diameters, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(4), pp. 131-136 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

### Introduction

A variety of apparatuses with different designs are used in the chemical industry and related sectors to perform mass transfer processes and chemical transformations in liquid-gas systems.

Yaroslavl state technical university (YSTU) scientists have developed a gas-liquid ejection apparatus with several technological and constructive advantages in comparison with other ones for processes in the "gas-liquid" system [1].

Some designs of the most common gas-liquid apparatuses used in industry have been previously reviewed [2]. The chemical method based on the determination of the "sulphite number" is one of the reliable ways to assess the efficiency of gas-liquid apparatuses.

Gas-liquid apparatuses with gas ejection dispersion perform two major processes: 1) the process of atomising (dispersing) the liquid, and 2) the process of mixing gas and liquid. A huge number of variously designed atomisers are used for the dispersing process [3]. The most common atomisers are nozzles. Atomisation to produce large droplets plays the special role. This kind of atomisation is applied in the food industry for products



granulation; in the chemical industry for mineral fertilizers production [4-5]; in spray dryers for artificial water sprinkling in cooling towers [6-8].

The spraying process in chemical crop protection with agrochemicals is of the great importance. To solve a particular problem there is an optimal droplet size, which depends on many factors. It is known that the more equally concentrated and similar in size droplets from the class of fine droplets (50-150  $\mu\text{m}$ ) or medium droplets (150-300  $\mu\text{m}$ ) hit the target, the less pesticides are required. The droplet size depends on the atomiser nozzle diameter and pressure. There are different types of atomisation: mechanical, electric, gas [9-10].

YSTU scientists have developed new varieties of gas-liquid apparatuses with gas ejection dispersion. Creation of new designs of such apparatuses is mainly performed in two directions: 1) development of new atomiser (nozzle) designs; 2) development of new mixer designs.

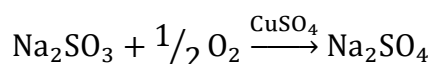
In the first case, in order to intensify the phase mixing process, the atomiser is designed as a nozzle with a swirling liner in the swirling chamber [11]. Also a multi-pass screw can be installed in the atomiser [12]. In the second case, intensification of the phase mixing process in the mixer is achieved by installing a cascade shock-jet device in the mixer, which is a set of truncated cones of different diameters and cone angles [13]. This can also be done by installing transverse baffles in the working volume in the form of a "disc-ring" system, which promote intensive mixing of the contacting phases and increase their contact time [14].

Recently, gas-liquid ejection apparatuses have been used as foam production ones. Foams are widely used in many industries and households, and are of great importance for firefighting, especially for ignition of tanks with easily flammable liquids, for extinguishing fires in closed rooms - in cellars, on ships, and in airplanes. Foams are also used for thermal insulation. The mixer (ejector) in the gas-liquid apparatus for foam production [15] is made in the diffuser form, inside of which star working elements are installed. The peculiarity of the gas-liquid apparatus for foam production [16] is the mixer design. The mixer is made in the form of a design of two cones - diffuser and confuser; inside of which there three-bladed propellers are installed to produce foam of high multiplicity. To achieve maximum foam multiplicity, the distance of the atomiser nozzle to the net pack should be maintained to ensure the projection of the solid angle of the solution atomisation torch is virtually identical to the projection of the working surface of the first net pack [17].

### **Main body**

The purpose of this paper is to determine experimentally the efficiency of a classical gas-liquid ejection apparatus and assess the influence of some geometrical and technological parameters on the efficiency value.

Assessment of mass transfer efficiency in gas-liquid flows is conducted using the "sulphite technique" [18], which is based on the catalytic oxidation of sodium sulfite by air oxygen:



The interaction of sodium sulfite with oxygen takes place in the diffusion zone, where the rate of the process depends entirely on the transition of oxygen from the gas phase to the liquid. The mass transfer coefficient is completely determined by the mass transfer



coefficient in the liquid phase (the diffusion step of oxygen from the phase interface into the liquid volume) due to the low solubility of oxygen in water. Therefore, the increase of sodium sulphite oxidation rate is associated with the enhancement of the mass transfer process in the liquid phase.

The "sulfite number"  $K_s$ , which shows the amount of oxygen absorbed by a unit of reaction volume per unit time, was chosen to evaluate the intensity of gas dissolution in the gas-liquid reaction mixture.

The values of "sulphite numbers" for different gas-liquid apparatuses vary over a wide range. For example,  $K_s = 0.5 \text{ kg O}_2/(\text{m}^3\cdot\text{h})$  for a reactor with a high-speed mechanical mixer (about 1700 rpm), while for gas-liquid tubular turbulent apparatuses it is much higher (from 18 to 21  $\text{kg O}_2/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ) [19].

Fig. 1 shows a schematic diagram of the experimental setup for determining the efficiency of the gas-liquid ejection apparatus.

Sodium sulphite solution is fed into liquid atomiser 3 by centrifugal pump 6 under pressure; it is atomised, then air is sucked into ejection chamber 2. The resulting gas-liquid mixture passes through ejector 4, where intensive contact of sodium sulphite and air takes place. Then the gas-liquid mixture hits the disperser 5 at high speed. When the gas-liquid flow hits the disperser, the gas bubbles are crushed and the mixture is distributed over the reaction volume of the apparatus, where the next phase of liquid-gas contact takes place.

The order of the experiments is as follows: we prepared an aqueous solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  with a concentration of  $0.4 \text{ mol/dm}^3$ , which was poured into the apparatus. Before the experiments we added aqueous solution of the catalyst -  $\text{CuSO}_4$  solution. We conducted the experiments on an apparatus with an inner diameter of 300 mm, the diameter of the nozzle was 12 mm. We used ejectors with diameters of 25, 38, and 58 mm. During the experiment, the pressure upstream of the nozzle  $p_n$  was varied, which was measured by manometer 7.

Liquid flow rate through the nozzle was determined by the formula

$$Q_{\text{ж}} = \mu_p \cdot \frac{\pi \cdot d_n^2}{4} \sqrt{\frac{2 \cdot p_n}{\rho_l}}, \quad (1)$$

where  $\mu_p$  is the flow coefficient through the nozzle;  $d_n$  is the nozzle diameter, m;  $p_n$  is the pressure upstream of the nozzle, Pa.

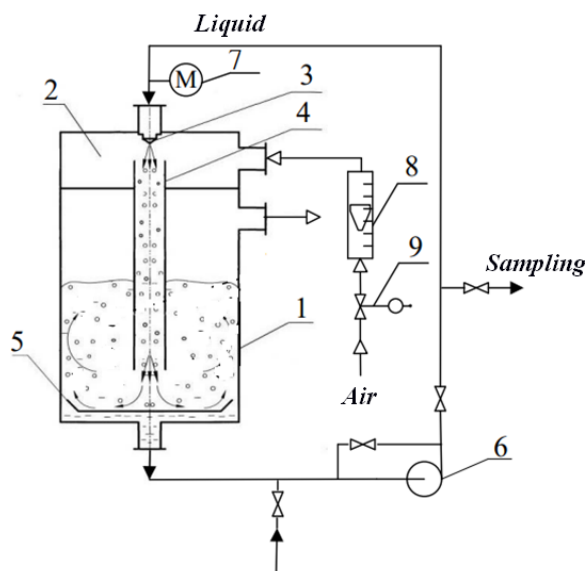


Fig. 1. Scheme of experimental installation: 1 - apparatus body; 2 - ejection chamber; 3 - nozzle; 4 - ejector; 5 - dispersant; 6 - centrifugal pump; 7 - pressure gauge; 8 - rotameter; 9 - air flow regulator



We selected the air flow rate so that the injection ratio, i.e. the ratio of the air flow rate to the liquid flow rate, was 1.3. The air flow rate was set with the air flow regulator 9 and measured with the rotameter 8.

Samples of the solution were taken into glass hermetically sealed flasks of 100 ml capacity using a syringe after starting the pump and reaching the set mode, during which the liquid was thoroughly mixed, and the concentration fields in the working volume were equalised. We sampled at different time intervals, which varied from 1 to 12 min depending on the expected reaction rate. The gas flow rate was kept constant throughout the duration of the experiment. We rinsed the vessel with hot water at the end of the experiment, then conducted further experiments with the planned values of regime and geometrical parameters.

We determined the concentration of  $C$ , mol/dm<sup>3</sup>, of each solution sample by iodometric method (reverse titration) and calculated by the formula [2]

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{|N(\text{I}_2) \cdot V(\text{I}_2)^{\text{com}} - N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)|}{V(\text{Na}_2\text{SO}_3)}, \quad (2)$$

where  $N(\text{I}_2)$ ,  $N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  are normalities of prepared standard solutions of iodine and sodium thiosulphate, respectively, mol/dm<sup>3</sup>;  $V(\text{I}_2)^{\text{com}}$  is amount of excess iodine, cm<sup>3</sup>;  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  is volume of sodium thiosulphate used for titration of iodine residue, cm<sup>3</sup>;  $V(\text{Na}_2\text{SO}_3)$  is volume of sodium sulphite sample taken for analysis, cm<sup>3</sup>;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_3)$  is required concentration of sodium sulphite, mol/dm<sup>3</sup>.

Concentration values were plotted on a graph in concentration-time coordinates. The experimental dependence of the change in the concentration of sulphite solution has the form of a straight line located at an angle  $\alpha$  to the abscissa axis, from which the tangent of the slope angle was determined  $\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$ .

"Sulphite number"  $K_s$ , kg O<sub>2</sub>/(m<sup>3</sup>·h), was calculated by the expression

$$K_c = 16 \cdot \frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \quad (3)$$

Table 1 and Fig. 2 present the experimental data.

**Table 1.** Experimental data on gas-liquid ejection apparatus efficiency assessment

Item n/a	Ejector diameter $d_e$ , mm	Pressure in front of the nozzle $p_m$ , MPa	Flow rate of liquid $Q_l$ , m <sup>3</sup> /h	Flow rate of air $Q_a$ , m <sup>3</sup> /h	"Sulphite number" $K_s$ , kg O <sub>2</sub> /(m <sup>3</sup> ·h)
1	25	0.2	5.9	7.67	12.8
2	25	0.3	7.34	9.54	16.30
3	25	0.4	8.58	11.15	17.4
4	38	0.2	5.9	7.67	14.4
5	38	0.3	7.34	9.54	18.8
6	38	0.4	8.58	11.15	20.4
7	58	0.2	5.9	7.67	6.4
8	58	0.3	7.34	9.54	9.6
9	58	0.4	8.58	11.15	10.9

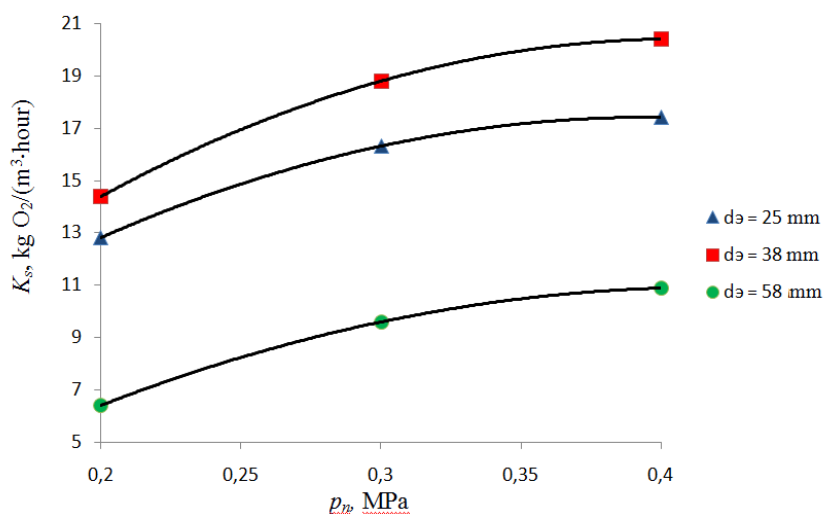


Fig. 2. Dependence of "sulphite number" on pressure upstream of the nozzle and ejector diameter

## Conclusions

According to the experimental data obtained we can come to the following conclusions:

1. The "sulphite number" values are comparable to the "sulphite number" values for the most efficient gas-liquid tube turbulence apparatuses.

2. The maximum pressure drop across the nozzle can be assumed within the range of 0.35-0.4 MPa. A further increase in pressure drop does not significantly increase the "sulphite number", but the energy input for dispersion increases significantly.

3. A constricted movement of the gas-liquid flow in the ejector is observed at small values of the ejector diameter, which does not contribute to the obtaining of an optimal interfacial phase contact surface. A good gas-liquid contact is not ensured at large ejector diameter values in the gas-liquid flow. It causes the "sulphite number" values lowering. There is an optimum ejector diameter value at which the interfacial surface and "sulphite number" will be maximized.

4. Theoretical and experimental studies of hydrodynamics and mass transfer in the gas-liquid ejection apparatus have shown its high efficiency. Therefore, its application in various industries is very perspective.

## References

1. Leontiev, V.K. (1984) Interphase surface, flow structure and calculation methodology of apparatuses with ejection gas dispersion. PhD. Yaroslavl (in Russian).
2. Leontiev, V.K., Korableva, O.N. & Girba E.A. (2021) Use of gas-liquid devices in industry, From Chemistry Towards Technology Step-By-Step, 2(2), pp. 76-80. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_02\_76 [online] Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2021-2-2> (in Russian).
3. Pazhi, D.G. & Galustov, V.S. (1984) Principles of liquid atomisation technique. Moscow: Khimiya (in Russian).
4. Grishaev, I.G., Dolgov, V.V., Kazak, V.G. & Pagaleshkin D.A. (2013) Method for obtaining ammonium sulfate-nitrate, 2483048 RF (in Russian).
5. Panikarovskikh, K.S. (2018) Method of drying phosphoric acid slurry in the drying drum at the production of mineral fertilisers, 2653019 RF (in Russian).



6. **Papizhuk, E.N., Rustambekov, M.K. & Sister V.G.** (2016) Liquid dispersion by a centrifugal nozzle with an internal insert with spiral channels in the formation mode of large droplets, *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*, (8), pp. 10-14 (in Russian).
7. **Kryukova, E.N., Sister, V.G., Rustambekov, M.K. & Ivannikova, E.M.** (2014) Influence of surface tension on the droplet size during liquid dispersion by a centrifugal nozzle, *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*, (12), pp. 6-12 (in Russian).
8. **Sister, V.G., Kryukova, E.N. & Rustambekov, M.K.** (2023) Study of centrifugal nozzle operation in the mode of large droplets, *Estestvennye i matematicheskie nauki v sovremennom mire: sb. st. po mater. VII mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Novosibirsk: SibAK* [online]. Available at: <https://sibac.info/conf/naturscience/vii/33245> (accessed 10.09.2023) (in Russian).
9. **Khazhmetov, L.M., Shekikhachev, Yu.A., Khazhmetova, A.L., Kankulova, F.H., Tkhagapsova, A.R. & Mishkhozhev, K.V.** (2022) Pneumoacoustic atomiser for herbicide application in the boles of perennial plantings, *AgroEkoInfo: Elektronnyj nauchno-proizvodstvennyj zhurnal*, (2) [online]. Available at: [http://agroecoinfo.ru/STATYI/2022/2/st\\_230.pdf](http://agroecoinfo.ru/STATYI/2022/2/st_230.pdf) (accessed 10.09.2023) (in Russian).
10. **Samsonov, Yu.V.** (2020) Analysis of the atomisation process of agrochemicals at chemical plant protection, *Nauka i Obrazovanie*, 3(4) [online]. Available at: <http://opusmgau.ru/index.php/see/article/view/2723> (accessed 10.09.2023) (in Russian).
11. **Leontiev, V.K., Korableva, O.N., Soboleva, L.M. & Marzaeva K.A.** (2019) Device for gas-liquid contact, 187523 RF (in Russian).
12. **Leontiev, V.K., Korableva, O.N., Ignatyeva, M.S. & Makartsev, D.V.** (2017) Apparatus for contact of steam with liquid, 174136 RF (in Russian).
13. **Leontiev, V.K., Korableva, O.N. & Kiseleva, A.A.** (2019) Apparatus for gas-liquid contact, 187844 RF (in Russian).
14. **Leontiev, V.K., Korableva, O.N., Smirnova, O.V. & Pogodina, T.V.** (2017) Apparatus for gas-liquid contact, 169750 RF (in Russian).
15. **Leontiev, V.K. & Korableva, O.N.** (2021) Gas-liquid apparatus for foam production, 207087 RF (in Russian).
16. **Korableva, O.N. & Leontiev, A.V.** (2023) Gas-liquid apparatus for foam production, 216370 RF (in Russian).
17. **Voevoda, S.S.** (2004) Influence of the design and mode of the foam-generating device operation on the process of the high-fold fire-fighting foam formation (in Russian), *Pozharovzryvozasbezopasnost*, 13(3), pp. 50-52 (in Russian).
18. **Leontiev, V.K., Sugak, A.V., Moskvichev, Yu.A., Shalygin, E.V. & Nikiforov, P.A.** (2008) Increase of the gas-liquid reactor operation efficiency under the electromagnetic field influence, *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*, (11), pp. 14-16 (in Russian).
19. **Zakharov, V.P., Berlin, A.A., Monakov, Y.B. & Deberdeev, R.Ya.** (2008) Physico-chemical bases of rapid liquid-phase processes. Moscow: Nauka (in Russian).

*Received 15.11.2023*

*Approved after reviewing 15.02.2024*

*Accepted 12.03.2024*





## METAL CONTENT MONITORING IN THE BIOLOGICAL STRUCTURES

D. V. Sitanov, D. I. Blinov

Dmitry V. Sitanov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Daniil I. Blinov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, [sitanov@isuct.ru](mailto:sitanov@isuct.ru), [daniil.blinov.2002@mail.ru](mailto:daniil.blinov.2002@mail.ru)

*Keywords:*  
metals, cations,  
biological structures,  
dielectric barrier  
discharge

**Abstract.** The authors propose a monitoring method for defining metal content in the biological structures, such as plant leaves, tissue samples of animal origin, human skin, etc. The authors used dielectric barrier discharge (DBD) in air at atmospheric pressure as a diagnostic medium. According to the research, at the optimal selection of gas discharge parameters it will not have destructive effect on tissues of biological structure. Indeed, generation of chemically active particles in the plasma will be minimal one. The dielectric barrier separates the investigated sample from the electrode of the discharge system. DBD activation proceeds at frequencies close to the sound range (not more than 15 kHz). It was due to the requirement of ionic component emission only from cells on the surfaces of the structures under study. The conditions of low thermal effect of atmospheric pressure plasma on plant and animal sample provide the choice of DBD frequency range.

### For citation:

Sitanov, D.V. & Blinov, D.I. (2024) Metal content monitoring in the biological structures, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 5(1), pp. 137-144 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

### Introduction

Nowadays, there is a steady tendency to merge certain methodological techniques, methods, and research practices of different scientific and technological centres in order to obtain new results in terms of interdisciplinary knowledge [1]. Many studies fields have developed and tested research methods for obtaining new original results in related fields. One of the promising trends is plasma chemistry and plasma-related technologies: processes of polymerisation in plasma, synthesis of new materials using plasma stimulation, modification of surface states of solid inorganic materials and materials of natural origin, etching of metals (semiconductors), and a number of other technologies are currently implemented [2-4]. At the same time, plasma is used as a source of high-energy and chemically active particles (radicals and ions) [5], as an effective diagnostic tool [6].

According to many researches, plasma is widely used for diagnostic purposes. These include probing of crystalline structures for identifying defective samples, technologies of material atomisation for studying their elementary composition, etc. These technologies are most widespread in mechanical engineering, light, and electronic industries. In this regard, there even appeared a common term uniting all these technological approaches - elion processing of materials.

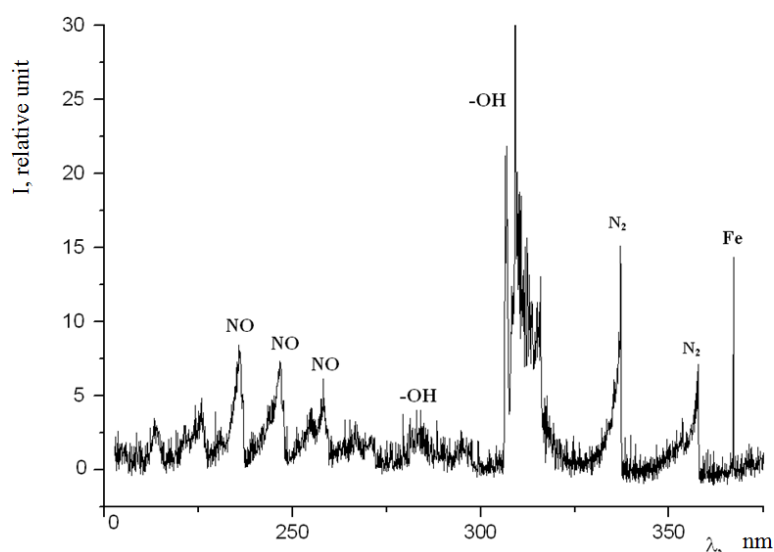


With the development of nanotechnology, interdisciplinary trends in basic research and applications occurred. Technological methods originally oriented only at industry began to spread into other spheres: health care, fine organic synthesis, etc. For example, plasma has become used for sterilisation and fine cleaning of various surfaces from pathogens, disinfection of water and biological media from harmful substances, etc. [7, 8]. The techniques of transferring a liquid cathode ionic component to the region of the positive column of the glow discharge, i.e., to the gas phase, turned out to be quite promising [9]. Heterogeneous processes at the interfaces have become decisive [10].

### Problem statement and experimental equipment description

However, in terms of DBD, AC current will flow even in the presence of barrier generally non-conductive structures when DC current is used. In biological samples, these may be elements of epithelium, cellular structures, keratinised formations, etc. Thus, in discharges supported by an alternating electric field, a reliable means of visualising the internal structure of cellular structures remains in the form of characteristic radiation of gas discharge components.

When igniting DBD at atmospheric pressure, the air components and various particles related to the degradation products of its components should be fixed. Fig. 1 shows the emission spectrum of a spark discharge on air.



**Fig. 1.** Emission spectrum of a spark discharge on air (spectrum obtained using an industrial high-resolution spectrometer "Avaspec")

The spectrum clearly shows the nitrogen (second positive system) bands at 337 and 357 nm ( $C_3\Pi_u$  transition  $\rightarrow B_3\Pi_g$ ), the bands of the -OH radical ( $A_2\Sigma$  transition  $\rightarrow X_2\Pi$ ), and the  $\gamma$ -system bands of the NO molecule ( $A^2\Sigma$  transition  $\rightarrow X^2\Pi$ ) at 236, 247 and 259 nm, respectively. Oxygen usually dissociates well in the discharge; the lines of atomic oxygen are in the red region of the spectrum. Therefore, they were not included in the spectrum shown in Fig. 1. The analysis of the air component emission in the discharge was not purpose of this study. Such spectra are well studied and described in the literature. Moreover, the presence of decomposition products of air components in the spectrum depends significantly on the type of discharge and the method of its activation. Thus, the probability



to detect NO particles and -OH radicals in low-pressure glow discharges and in DBD at atmospheric pressure is significantly lower. It is explained by the low specific powers invested in the discharge, especially at low discharge currents and low gas temperature. It is known that the main channel of NO formation is a sequence of reactions involving air components:

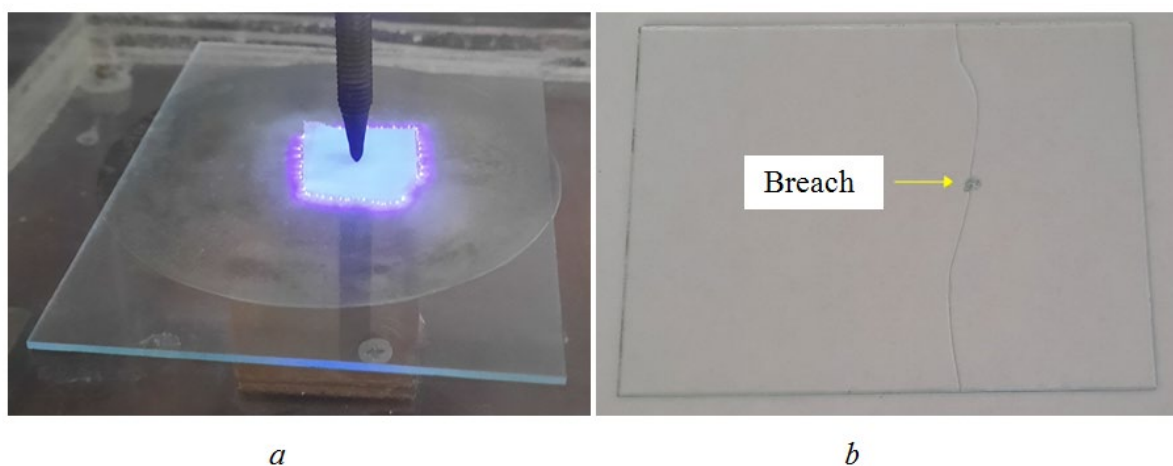


The average temperature for recording an appreciable concentration of NO is 1900 K [11]. The hydroxyl radical is formed mainly by thermal dissociation of residual water vapour on air:



The probability of processes 1-4 significantly increases with increasing discharge current (increasing the power invested in the discharge) and the transition of the discharge from quiet diffusion to spark discharge. The region of transition from one type of discharge to another does not have a clear line, but it can be determined by plasma emission. In this case, processes 1-4 will be initiated in the discharge, and plasma chemical degradation products will be recorded spectrally (see Fig. 1). This mode of discharge combustion is unacceptable, as it can cause the destruction of the cell structure on the surface of the material under study. The reliability of the dielectric barrier was a guarantee of the absence of DBD transition to sparking. The electrical strengths of various materials claiming to be dielectric barriers were studied. Different materials were analysed: glass of different thicknesses, ceramic plates (thickness 0.3 mm), mica and silicone coatings. Relatively porous materials such as paper and cardboard were not considered. We required a barrier with the following characteristics: high electrical strength, low sensitivity to overheating and mechanical shocks, optimum thickness. An important requirement was the possibility of mechanical processing.

There are unsuccessful operation results of the setup using barriers with low reliability for our experiments. Fig. 2, *a* shows a discharge with a sample of woven material placed on a glass dielectric barrier. Fig. 2, *b* shows the barrier destruction after several sessions of operation.



**Fig. 2.** Experiments on the role of glass as a barrier for DBD: *a* - appearance of the discharge in the presence of woven material; *b* - glass sample, the barrier has cracked along its entire length



Glass can be used as a dielectric barrier under certain conditions. Although, during long burning of the discharge there were local overheating, breakdown was formed (see Fig. 2, *b*), and the glass was destroyed. The mechanism of barrier destruction always was similar. First, a local breach was formed; it causes the local overheating, and further destruction of the barrier material. The thickness of the barrier will determine the burning efficiency of the discharge. The thicker the barrier, the more significant part of the power supply power was lost and could not participate in the initialisation of the target processes. Therefore, no optimal ratio between its thickness and its effectiveness as a barrier has been found for glass.

In order to find an optimal dielectric variant, we performed test experiments with a 2 mm thick silicone heat dissipating mat with the following characteristics: density  $\rho = 3.1 \text{ g/cm}^3$ ; thermal conductivity  $\gamma = 16 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ; electrical strength  $\sigma = 10 \text{ kV/mm}$ . This mat was ideal spacer material between powerful transistors and heat sinks. Indeed, in our test showed insufficient results. High field strengths in the discharge zone led to its breach.

The best option was proved to be sheet mica for magnetrons in microwave ovens. Such sheets could withstand voltages on the electrodes of the discharge system up to 20 kV at varying frequencies in the range of 1-50 kHz. We have not yet operated with higher frequencies within the framework of this study. It is explained by the absence of a suitable high-frequency high-voltage generator at this stage.

The generator for our experiments was self-made according to the classical two-cycle ZVS-driver scheme with a fixed frequency (if necessary, the frequency could be changed within 1-50 kHz by making minor changes in its design). The generator output voltage could be varied up to 10 kV, which was by a large margin for the purposes of our experiments. We operated at frequencies not exceeding 15 kHz. The output voltage was selected experimentally each time considering the specifics of the research object. The requirement to avoid damage to biological structures due to discharges destructive action was mandatory for us.

The qualitative composition of near-surface layers liquid phase of biological structures was monitored by the corresponding emission spectra. A portable small diffraction 55 mm spectrometer CLMG-7206 by Gain Express was used. The spectrometer did not require a separate power supply, had small dimensions and, therefore, could be used even in the field. Logitech HD Webcam C270 (1.3 Mpix) was used as a detector. It performs automatic illumination correction, provides natural colour reproduction. Moreover, the resolution of this camera was quite sufficient for obtaining resonance lines of metals in the emission spectra. Fig. 3 shows the schematic diagram of the equipment.

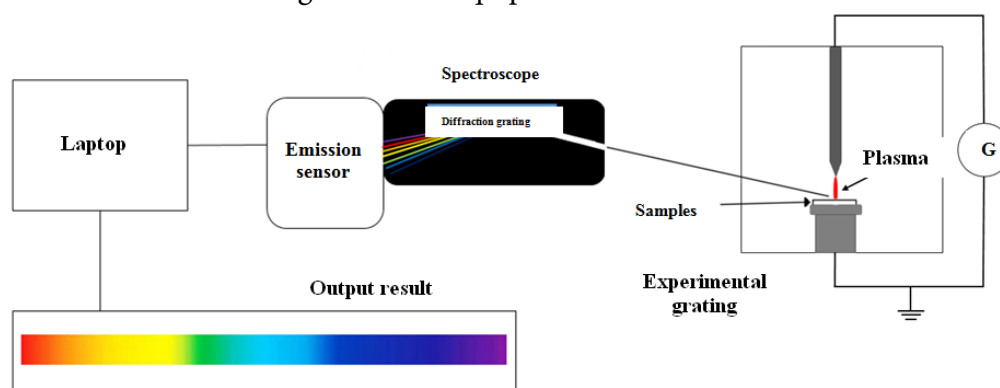
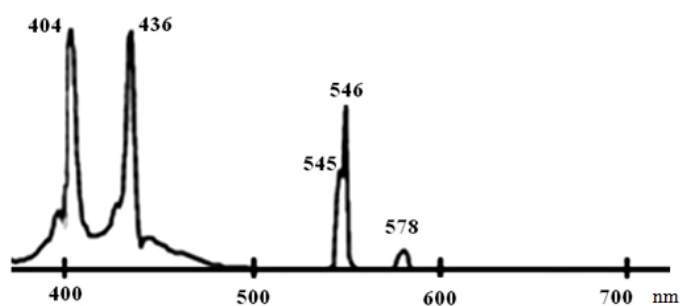


Fig. 3. Schematic diagram of experimental equipment



We conducted the experiments in a sealed transparent experimental cell; radiation was discharged through a side hole in the cell. We placed the studied samples on a grounded table inside the experimental cell. Beforehand, we covered the table with a dielectric barrier. The table itself and the second electrode were made of stainless steel. For processing of spectral data and obtaining spectra the software of the public laboratory "Spectral Workbench" was used.

The peculiarity of the laboratory software was that the obtained spectra were not correlated with real values of wavelengths (relative scale was used). In this regard, we specifically used illumination from a radiation source with a known spectrum. In our case it was a mercury lamp DRSH-250, giving well-distinguishable mercury lines 404, 436, 545, and 546 nm. Figure 4 shows the spectrum of a mercury lamp. Indeed, for calibration any reference signals equally reproduced under different conditions could be used.



**Fig. 4.** Emission spectrum of the DRSH-250 lamp. Insignificant peak at 578 nm refers to background illumination from fluorescent light bulbs (refers to phosphor emission)

Peaks related to the background illumination of fluorescent lamps used to illuminate the laboratory could be observed on the operating spectra in a number of cases. This is the emission of phosphor in the visible region of the spectrum with wavelengths of 488 and 578 nm. In our test, the mercury lines were used to identify signals in the plasma spectra in the presence of the studied objects. In fact, having reproducible lines in the spectra, we calculated the wavelength scale, and identified new lines in the spectra. Hence the spectrum shown in Fig. 4 was artificially fitted with an abscissa scale on which the wavelengths were plotted. This was the only drawback of the software used and the CLMG-7206 spectrometer. The resulting spectrum was free of weak signals (noise). In addition, this equipment was not affected by electromagnetic fields.

## Results and discussion

We chose leaves of plants with a well-developed leaf plate as the objects of our study. The influence of some hypothetical negative factors should cause a sharp change in the concentration of certain chemical elements or compounds in the composition of cells. Therefore, we artificially simulated such a situation. Therefore, we saturated plants with metal salts. The choice of the salts was determined by the presence of these metals in biological structures under study. Indeed, their overabundance can cause different disorders in the organism. Although the experiments were conducted with plant leaves, we consider its main conclusions could be implemented to animal and human structures. The reason is the similarity of the surface structures of all biological structures. Fig. 5 shows a schematic



representation of the cuticle. It is a set of rigid, but flexible, non-mineral external coverings of an organism or its parts and protecting it. All living organisms and plants have a similar structure of protective coverings.

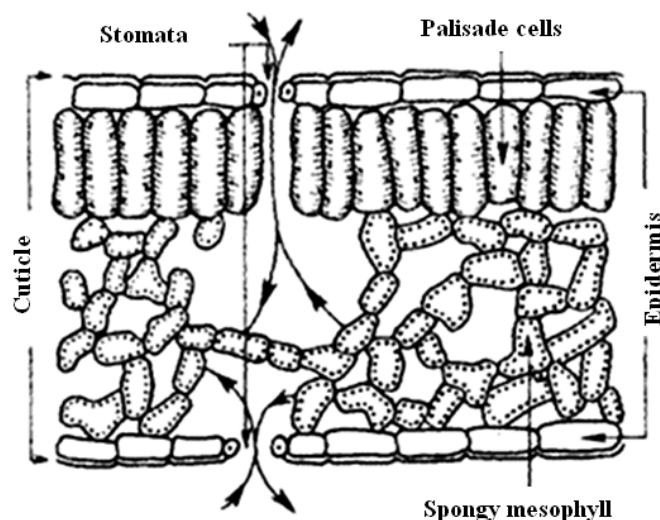


Fig. 5. Cuticle structure (arrows show mass transfer channels)

Biological structures, in particular leaves, are protected externally by a dense covering tissue, the epidermis (see Fig. 5). Underneath is the leaf pulp (mesophyll). The palisade cells absorb most of the light energy. Spongy mesophyll participates in the process of photosynthesis, providing gas exchange. The mesophyll cells are environmentally surrounded by water containing various anions and cations. The epidermis contains so-called stomata, formed by two interlocking cells. Through these stomata, water evaporation and gas exchange with the environment is ensured. When a discharge is ignited near a biological structure, high electric field strengths can be realised in them, also due to the inhomogeneity of the object. The liquid phase ions in such inhomogeneous fields are capable of exerting effects comparable to the threshold values of ion energies at which materials are atomised at industrial plants [12]. Vibrations with different frequencies are formed in the cells of a living organism under the action of plasma, and wave processes are initiated under the action of electromagnetic waves. Therefore, metals in the ionised state in biological structures can be subject to displacement under the action of electromagnetic fields. In other words, one can expect emission of contaminated particles into the plasma volume with their subsequent excitation and production of characteristic radiation. However, an alternating electric current of appropriate shape, amplitude, and frequency affects the organism. Under its frequencies corresponding to the spontaneous biopotential activity of the tissues of the organism, the phenomenon should also contribute to the emission of the internal contents of the cell into the gas phase. A number of diseases or disorders can be detected by such techniques. Indeed, the presence of non-natural components in the biological structures, the abrupt change in the ratio of the necessary ones, can cause acute intoxication, and regarded as a sign of disease or poisoning.

The salts selected for the research, we saturated the leaves of the plants with, are shown in Table 1. The saturation time was always the same - 12 h. The saturation technique consisted in immersing the stem of a freshly cut plant with leaves into the salt solution.

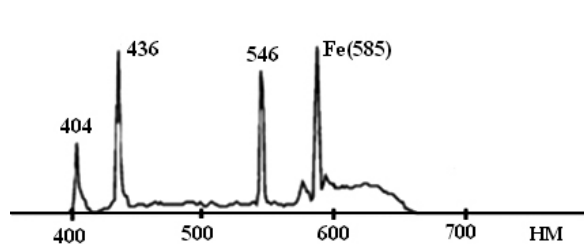


The salt concentration was the same in all experiments and corresponded to 10% salt concentration. We also tried to make the saturation conditions the same. The liquid volume in the jars was unchanged, the stem of the plant was immersed into the liquid for 5 cm. Diffuse lighting was provided in the laboratory during the whole time of the experiment; the influence of sunlight was excluded. The contact of leaves with the solution was also excluded.

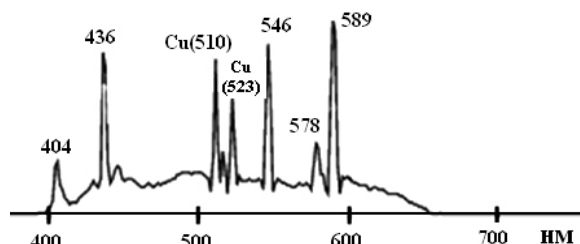
**Table 1.** Salt samples and their corresponding characteristic emission wavelengths

Sample (salt)	Wave length $\lambda$ , nm
NaCl	589
FeCl <sub>3</sub>	585
MnCl <sub>2</sub>	602
CuCl <sub>2</sub>	510 and 523
ZnCl <sub>2</sub>	472, 481 and 636
KCl	583
MgCl <sub>2</sub>	571

Figs. 6 and 7 show examples of DBD emission spectra in the presence of leaves saturated with iron and copper salts, respectively.



**Fig. 6.** Radiation spectrum of DBD in the presence of samples saturated with FeCl<sub>3</sub>



**Fig. 7.** Radiation spectrum of DBD in the presence of samples saturated with CuCl<sub>2</sub>

Similar spectra were obtained for all samples given in Table 1. The conditions of discharge excitation were selected experimentally and required by the conditions under which there was no damage to plant leaves after their treatment in plasma. The leaves were examined microscopically. The experiment was considered unsatisfactory if black dots were observed on the leaf plate, indicating inadmissible currents flowing in the sample. It was also necessary to ensure the condition of stable discharge combustion to record the discharge emission spectra. The conditions of safe processing of plasma samples were determined as a result of generalisation for the results obtained. Hence, the voltage at the electrodes of the discharge system should not exceed 4 kV at frequencies from 1.5 to 15 kHz on average (the discharge current did not exceed 1 mA). An important aspect for the experiment was the samples quality. Leaves should be fresh, without signs of damage, breakage; have a natural moisture level. Long-term storage of leaves before the experiment is highly undesirable.

### Conclusion and recommendations on the results application

Hence, using DBD it is possible to emit (exit into the volume of the discharge combustion zone) ionised components from the near-surface layers of biological structures with the possibility of their spectral detection. This technique can become the basis



for the manufacture of a portable mobile unit for monitoring the composition of biological structures both in the laboratory and in the field. At the same time, not only plants but also animals can be used as the structures under study. The main constraint may be unstable discharge combustion at low frequencies. In the future, it is planned to expand the frequency ranges of DBD activation, simultaneously solving the problem of the depth of probing biological structures.

## References

1. **Poleshchenko, K.N., Korotaev, D.N., Semeniuk, N.A., Ivanova, E.V. & Kodentseva, I.V.** (2023) The role of innovative integrated structures in the development of the high-tech sector of the regional economy, *Rossiiskij ekonomicheskij zhurnal*, 5, pp. 80-96 [online]. Available at: [https://doi.org/10.52210/0130-9757\\_2023\\_5\\_80](https://doi.org/10.52210/0130-9757_2023_5_80) (accessed 10.01.2024) (in Russian).
2. **Yablokov, M.Yu., Gil'man, A.B., Strel'tsov, D.R., Gaidar, A.I. & Kuznetsov, A.A.** (2012) Film growth characteristics during plasma polymerization of 1-aminonaphthalene, *High Energy Chemistry*, 46(4), pp. 294-295. DOI: 10.1134/S0018143912040170.
3. **Kravets, L.I., Lizunov, N.E., Satulu, V., Dinescu, G. & Gil'man, A.B.** (2008) Preparation of composite membranes by means of plasma polymerization of thiophene, *High Energy Chemistry*, 42(5), pp. 391-398. DOI: 10.1134/S001814390805010X.
4. **Zhang, B., Wang, D., Tang, J., Wang, X., Wei, Z., Nie, Z., Wang, B., Zhang, J., Xing, G. & Zhang, W.** (2020) Ultrafast carrier relaxation dynamics of photoexcited GaAs and GaAs/AlGaAs nanowire array, *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(44), pp. 25819-25826. DOI: 10.1039/d0cp04250a.
5. **Sitanov, D.V.** (2023) Physical aspects of the chemically active medium formation in chlorine plasma under pulsed discharge energization, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 124-135. DOI: 10.52957/27821900\_2023\_01\_124 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1> (accessed 10.01.2024).
6. **Sitanov, D.V. & Pivovarenok, S.A.** (2018) Visualization of defects on the semiconductor surface using a dielectric barrier discharge, *Russian Microelectronics*, 47(1), pp. 34-39. DOI: 10.1134/S1063739718010067.
7. **Gushchin, A.A., Grinevich, V.I., Izvekova, T.V., Kvitkova, E.Y., Sulaeva, O.Y., Baburina, E.M. & Rybkin, V.V.** (2022) Water purification to remove naphthalene by treatment with dielectric-barrier discharge in oxygen, *High Energy Chemistry*, 56(3), pp. 208-212. DOI: 10.1134/S0018143922020047.
8. **Vasilets, V.N., Gutsol, A., Shekhter, A.B. & Fridman, A.** (2009) Plasma medicine, *High Energy Chemistry*, 43(3), pp. 229-233. DOI: 10.1134/S0018143909030126.
9. **Agafonov, A.V., Sirotkin, N.A., Titov, V.A. & Khlyustova, A.V.** (2022) Plasma-solution synthesis of layered double hydroxides Zn-Al, *Neorganicheskie materialy*, 58(11), pp. 1177-1183. DOI: 10.31857/S0002337X2211001X (in Russian).
10. **Sitanov, D.V. & Pivovarenok, S.A.** (2018) Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma, *Plasma Physics Reports*, 44(8), pp. 713-722. DOI: 10.1134/S0367292118080085.
11. **Vasilets, V.N.** (2019) Plasmachemical generation of nitric oxides in air plasmas for medical applications, *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 62(5), pp. 4-13 (in Russian).
12. **Podorozhniy, O.V., Rumyantsev, A.V., Volkov, R.L. & Borgardt, N.I.** (2023) Modelling of the material atomization and gallium implantation processes under the influence of a focused ion beam on a silicon substrate, *Izvestiya vuzov. Elektronika*, 28(5), pp. 555-568. DOI: 10.24151/1561-5405-2023-28-5-555-568 (in Russian).

Received 28.12.2023

Approved after reviewing 17.01.2024

Accepted 31.01.2024





## SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF FOUR NEW COPPER(II) CARBOXYLATE COMPLEXES WITH ADAMANTANE FRAGMENT

N. V. Krasnikova<sup>1</sup>, S. V. Krasnikov<sup>2</sup>, E. A. Bolshakova<sup>3</sup>, P. G. Koroleva<sup>1</sup>,  
A. A. Nametkina<sup>1</sup>, V. S. Yasonov<sup>1</sup>

Natalia V. Krasnikova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Sergey V. Krasnikov, Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher, Elizaveta A. Bolshakova, Junior Researcher, Polina G. Koroleva, Student, Anna A. Nametkina, Student, Vladimir S. Yasonov, Student

<sup>1</sup>Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, kamkinanv@ystu.ru, polinok1391@gmail.ru, anya.nametkina@gmail.com, v\_yasonov@mail.ru

<sup>2</sup>AO NII (Research Institute) "Yarsintez", Yaroslavl, Russia, krasnikov.ystu.chem@rambler.ru

<sup>3</sup>"R-Pharm", Yaroslavl, Russia, bolschakova99@mail.ru

**Keywords:**  
copper(II) carboxylate complexes,  
1-adamantane carboxylic acid,  
4-(1-adamantyl)benzoic acid,  
biuclear complexes

**Abstract.** The paper considers the results of synthesis, elemental analysis, and spectroscopic methods (IR, UV-vis) of four new copper(II) complexes with anions of 1-adamantanecarboxylic acid, 4-(1-adamantyl)benzoic acid and their L-valine derivatives as ligands. Based on the obtained spectral data, the authors assumed the biyaderic structure of these complexes with bidentate coordination of carboxylate ligands of the type  $[Cu^{2+}_2(RCOO)_4(H_2O)_2]$ , with RCOO as carboxylate ligands. The synthesised compounds are of interest as low toxic potential therapeutic agents with anti-inflammatory and anti-cancer activity.

### For citation:

Krasnikova, N.V., Krasnikov, S.V., Bolshakova, E.A., Koroleva, P.G., Nametkina, A.A. & Yasonov, V.S. (2024) Synthesis and characteristics of four new copper(II) carboxylate complexes with adamantane fragment, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 5(1), pp. 145-153 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>

### Introduction

Copper is one of the essential trace elements participating in many vital biological processes. Therefore, its homeostatic mechanisms in the body are strictly ordered [1]. Copper is crucial for the functioning of some enzymes and proteins involved in energy metabolism, respiration, DNA synthesis, etc. [2]. The main functions of complexes of copper ions with biomolecules include oxidation and reduction reactions, in which they directly react with molecular oxygen to form free radicals [2].

Copper(II) complexes with carboxylate ligands are the object of many researches in medicinal chemistry. Many of them represent potential therapeutic agents with antimicrobial [3], antibacterial [4], anti-inflammatory action [5, 6], etc., combined with reduced toxicity. Complexes of copper(II) with anions of amino acids and short peptides are of particular



importance, as anticancer activity for many of them has been confirmed (Fig. 1). In particular, copper(II) glycinate has been shown to have cytotoxic activity against gastric cancer cells [7]. The three-component Cas-II-gly complex showed cytotoxic and antitumor activities with promising results *in vitro* and *in vivo* tests, and was approved for clinical trials [2, 8]. Copper(II) complexes based on dipeptides with hydrophobic side substituents, such as Gly-Val, Phe-Val, etc., and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Phen) as an N,N-donor ligand show great promise as drug candidates, surpassing the cytotoxic activity of earlier analogs [9].

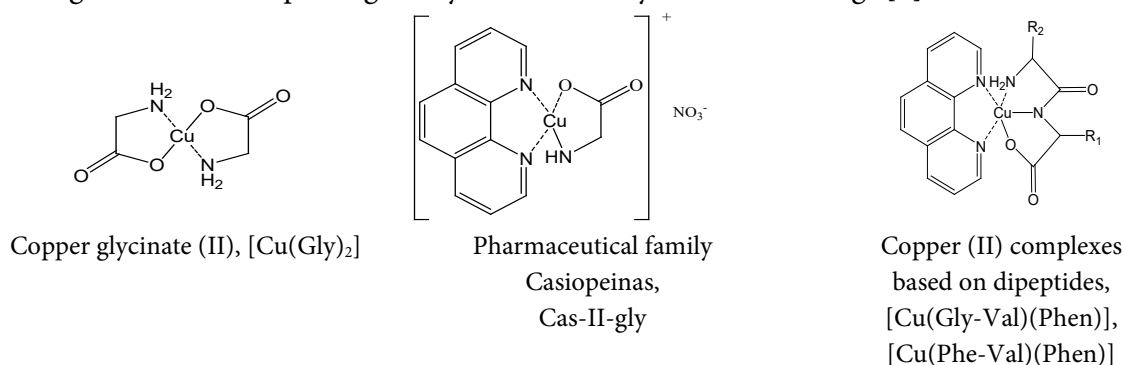


Fig. 1. Structures of some mixed-ligand O-carboxylate complexes of Cu(II)

We found that copper(II) complexes with anions of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in the form of carboxylate ligand on a wide group of compounds (salicylates, ibuprofen, ketoprofen, indomethacin, diclofenac, etc.) were superior to free NSAIDs in terms of anti-inflammatory activity and showed reduced gastrotoxicity (Fig. 2) [10, 11, 12]. According to current studies, NSAIDs have some anticancer properties. Hence there is a relationship between their use and a reduction of various cancers risk [12].

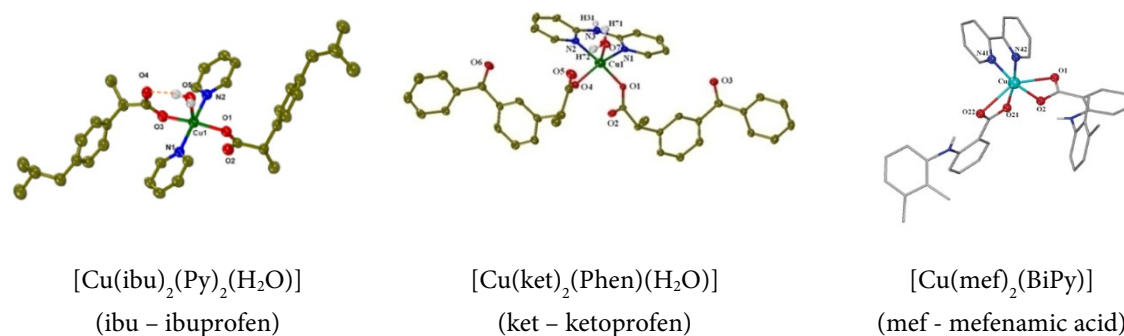


Fig. 2. Spatial structures of copper (II) complexes with NSAID anions

For further search of new and effective copper(II) complexes possessing simultaneously the properties of anticancer agents and NSAIDs. It is important in terms of polypharmacology and the strategy of synthesizing drug molecules with multitarget activity. However, the choice of organic ligands plays a crucial role. Previously, we have shown high potential as NSAIDs of our synthesized sodium salts of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid. They overcame *in vivo* tests on anti-inflammatory and analgesic activity of widely used pharmaceuticals and were low toxic. Indeed, the leader was a derivative of hydrophobic amino acid L-valine [13, 14]. In addition, amino acid derivatives of 1-adamantylacetic acid can effectively inhibit soluble epoxyhydrolase (sEH). It is one of the important targets to overcome inflammatory and pain conditions [15]. Thus, the strategy of introducing an adamantane





The infrared spectra of complexes **1-4** in the crystalline state were recorded in the region 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  and studied to confirm the ligand structure; the most probable mode of coordination of carboxylate ligands with copper(II) ions when compared with data for analogs (Table 1). Broad absorption bands were observed in the IR spectra of the obtained complexes in the region of 3450–3200  $\text{cm}^{-1}$  of weak or medium intensity, related to the valence vibrations of the O-H bond of the water molecule. This confirms the presence of bound coordination water as a ligand [19]. Absorption bands of valence and strain vibrations of O-H and C=O bonds in carboxyl groups of initial acids (e.g., for NAC 1688, 1282, and 950  $\text{cm}^{-1}$ ) were absent in these spectra. This indicates deprotonation of carboxyl groups to carboxylate groups. Two characteristic bands present in the regions of 1612–1554  $\text{cm}^{-1}$  and 1414–1400  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to antisymmetric and symmetric valence vibrations in the carboxylate group, instead of the above bands in all cases. The value of  $\Delta\nu = [\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)]$  can be used as a marker to determine the mode of ligand coordination in metal-carboxylate complexes. The most common are bidentate chelate ( $\Delta\nu$  less than 120  $\text{cm}^{-1}$ ), bidentate *syn,syn*-bridging ( $\Delta\nu$  around (170 $\pm$ 10)  $\text{cm}^{-1}$ ) and monodentate (usually  $\Delta\nu$  more than 200  $\text{cm}^{-1}$ ) coordination with metal ions [6, 12, 19-21]. The values of  $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$  and  $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$  for the obtained complexes **1** and **2** were found to be shifted by 5–35  $\text{cm}^{-1}$  to the higher wave number region and  $\Delta\nu$  were 174 and 154  $\text{cm}^{-1}$ , which were 30 and 12  $\text{cm}^{-1}$  higher, respectively, compared to the sodium salts NaAK and NaAB. This seems to indicate *syn,syn*- $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ -coordination of the carboxylate ligands in these complexes (Fig. 4), where the carboxylate is a bridging ligand between the two copper(II) ions. The I and II amide bands were practically not shifted during the formation of complexes **3** and **4**. However, the vibration bands of the carboxylate groups and  $\Delta\nu$  were changed, as in the previous case (see Table 1, using NaABC and complex **4** as examples). In all cases, absorption bands were also observed in the 550-500  $\text{cm}^{-1}$  region, described in the literature as characteristic of Cu-O bond vibrations [19, 20].

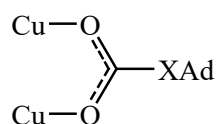


Fig. 4. Coordination of carboxylate ligands in complexes **1-4**

UV-visible spectra were obtained for solutions of complexes **1-4** in acetonitrile, and partially in DMSO. A weakly intense broad band was observed in all spectra with a maximum in the range 705–740 nm, which corresponds to the *d-d*-transition  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$  (the so-called band I [22]). The position of this band indicates an octahedral or square-pyramidal local geometry for the ligand environment of copper ions. A band was also present in the spectra of the complexes in the interval 362–395 nm (the so-called band II [22]). Its presence is usually associated with electronic transitions between the orbitals of copper(II) ions within the bidentate structure of the complexes. The band around 300-310 nm (the so-called band III [22]) is partially masked by the bands of  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions of ligands and therefore appears as a shoulder, corresponded to the ligand-to-metal charge transfer (LMCT) in the complexes. Indeed, there is no significant shift of the indicated bands occurred in the spectra of the complexes when changing the solvent, as well as during dilution (e.g., for complex



3, band I in acetonitrile and DMSO at 709 and 713 nm, respectively), i.e., there was no solvatochromic effect in this case.

**Table 1.** Comparison of some spectral data for complexes 1-4 with analogs

Complex	IR			UV-visible, $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ , l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Coordination mode	Geometry	Link
	$\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ , cm <sup>-1</sup>	$\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ , cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu^1$ , cm <sup>-1</sup>				
[Cu <sub>2</sub> (mef) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,595 (very st.)	1,425 (very st.)	170	665 <sup>2</sup> (60), 440 <sup>2</sup> (150), 335 <sup>2</sup> (7,800), 292 <sup>2</sup> (14,200)	bidentate bridging	square- pyramidal	23
[Cu <sub>2</sub> (loxo-O,O') <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,582 (very st.)	1,407 (very st.)	175	715 <sup>2</sup> (230), 295 <sup>2</sup> (6,000)	the same	the same	12
[Cu <sub>2</sub> (ibu) <sub>4</sub> ]	1,588 (very st.)	1,407 (med.)	181	670, 218-260	the same	the same	24
[Cu <sub>2</sub> (ket) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,575 (very st.)	1,408 (med.)	167	720 <sup>2</sup> (160), 309 <sup>2</sup> (2,100), 290 <sup>2</sup> (10,900)	the same	the same	5
[Cu <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	1,603 (very st.)	1,418 (st.)	185	700 (I), 370 (II), 250-330 (III)	the same	the same	22
[Cu(AcVal) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1,610 (very st.)	1,410 (st.)	200	720 (I) 380 (II)	the same	the same	17
[Cu <sub>2</sub> (BzVal) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	-	-	-	709 (I), 390 (II)	the same	the same	16
NaAK	1,547 (st.)	1,403 (st.)	144	-	-	-	this paper
NaAB	1,547 (st.)	1,405 (st.)	142	-	-	-	this paper
NaABC	1,592 (st.)	1,406 (st.)	186	-	-	-	this paper
[Cu <sub>2</sub> (AK) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (1)	1,582 (very st.)	1,408 (very st.)	174	705 (55, I), 362 (lever, II), 307 (7,000, III)	bidentate bridging	square- pyramidal	this paper
[Cu <sub>2</sub> (AB) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (2)	1,554 (st.)	1,400 (very st.)	154	740 (50, I), 382 (lever, II), 320 (7,300, III)	the same	the same	this paper
[Cu <sub>2</sub> (AKB) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (3)	1,612	1,414	198	709 and 713 <sup>2</sup> (90 and 95 <sup>2</sup> , I), 390 (lever, II), 313 (11,500, III)	the same	the same	this paper
[Cu <sub>2</sub> (ABB) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (4)	1,608	1,414	194	725 (105, I), 395 (lever, II), 308 (10,000, III)	the same	the same	this paper

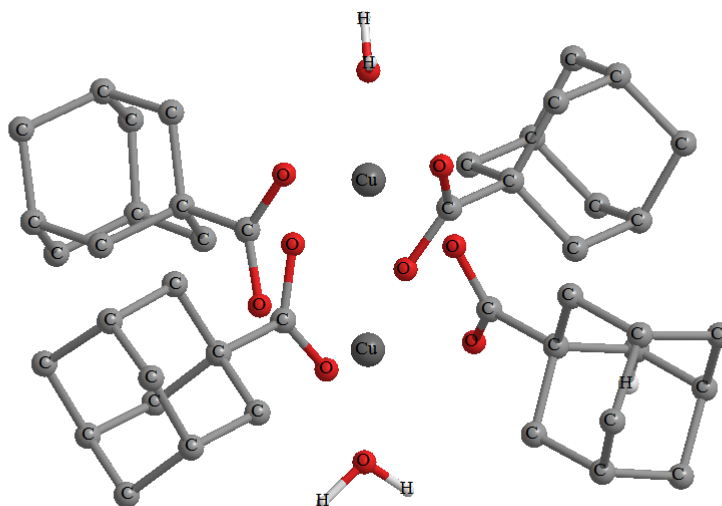
<sup>1</sup> $\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ ; <sup>2</sup>data for solutions in DMSO; loxo - NSAID loxoprofen; very st. - very strong; st. - strong; AcVal - N-acetylvalinate; BzVal - N-benzoylvalinate.

The values of molar electrical conductivity measured for solutions of complexes 1-4 in DMSO were in the range of 3.0–9.0 cm cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>. Thus, the obtained complexes are predominantly non-electrolytes [12]. Moreover, the combination of data obtained from electronic spectra of the complexes and molar electrical conductivity measurements may indicate that complexes 1-4 retain the integrity of their structure in solution.

Hence on the basis of comparison with similar copper(II) carboxylate complexes described in the literature [5, 12, 16, 17, 20-25], we can conclude complexes 1-4 have a structure similar to the "Chinese lantern" model. The optimized molecular structures of the clusters



of the synthesized complexes were obtained using the semiempirical PM7 method (Fig. 5, using complex **1** as an example) implemented in the MOPAC2016<sup>TM</sup> program. The coordination environment of each copper(II) ion ( $\text{CuO}_5$ ) is formed by four oxygen atoms belonging to the four anions of the corresponding carboxylate ligands in a bidentate bridging mode in the biuclear complex, and an oxygen atom of a coordinated water molecule at the vertices of the distorted square pyramid. The values of interatomic distances Cu-Cu 2.859 Å, Cu-O(carboxylate) 1.935-1.950 Å and Cu-O(water) 2.005-2.010 Å obtained for complex **1** were quite close to the data of X-ray diffraction analysis for  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , equal to 2.616, 1.967 and 2.162 Å, respectively [22, 12]. A similar trend was obtained for other geometrical parameters, such as total bridge length (for **1** 6.40-6.42 Å, and for  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  6.45-6.46 Å) and Cu-O(carboxylate)-C valence angles (for **1** 123.1-124.5°, and for  $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  122.5-123.0°).



**Fig. 5.** Molecular structure of the complex  $[\text{Cu}_2(\text{AC})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**1**) obtained by PM7 optimization. Cu atoms are shown in dark gray, C in gray, O in red, H atoms in the adamantyl fragment are omitted for convenience

Thus, the obtained results showed that copper(II) ions with anions of 1-adamantanecarboxylic acid, 4-(1-adamantyl)benzoic acid and their amino acid derivatives form sufficiently stable hydrated complexes, apparently, of a biuclear structure with bidentate coordination of ligands of the type  $[\text{Cu}^{2+}_2(\text{RCOO}^-)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , with  $\text{RCOO}^-$  as carboxylate ligands. Obviously, in order to increase the probability of significant biological activity of these complexes it is necessary to introduce N-donor ligands, such as pyridine, picolines and phenanthroline, into their structure. It will be the subject of the following studies.

### Experimental part

For this study we used commercially available reagents: copper(II) acetate monohydrate (analytical grade, 99.1%, Russia), copper(II) chloride dihydrate (high-purity grade, 98.7%, Russia), acetonitrile (reagent grade, Ecos-1), dimethyl sulfoxide (reagent grade, Ecos-1), ethyl alcohol (96%). The initial carboxylic acids with the adamantane fragment were synthesized according to the previously developed methods: 1-adamantanecarboxylic acid from



1-bromadamantane [26], 4-(1-adamantyl)benzoic acid from 4-(1-adamantyl)toluene [13], and further their corresponding L-valine derivatives were obtained [13].

We performed elemental analysis using a FLASH EA 1112 C,H,N,S analyzer. We recorded the IR spectra on a Spectrum RX1 FTIR spectrometer (PerkinElmer) using the disturbed total internal reflection (TIR) method in the frequency range 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . We obtained UV-visible spectra using an Ekros PE-5400UV spectrophotometer for solutions of the complexes in  $\text{CH}_3\text{CN}$  or DMSO (complex concentration 0.1–5.0 mmol/l). We measured the molar electrical conductivity for solutions of the complexes in DMSO (concentration 1.0 mmol/l) on an Expert-002-2-6-p conductometer.

*Synthesis  $[\text{Cu}_2(\text{AK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1) (method A).* We added 0.20 g (1 mmol) of  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dissolved in 3 ml of acetonitrile to 0.36 g (2 mmol) of 1-adamantanecarboxylic acid in 10 ml of acetonitrile under stirring and heating. We stirred the obtained solution under heating for 2 h. After that we slowly evaporated the reaction mixture to 1/3 of the initial volume, filtered off the formed solid precipitate of blue color, which was dried in air. We obtained 0.20 g (45% based on the starting acid) of the product containing an impurity of the initial carboxylic acid according to IR spectroscopy.

*General procedure for the synthesis of copper(II) complexes with anions of 1-adamantanecarboxylic acid (1), 4-(1-adamantyl)benzoic acid (2) and their L-valine derivatives (3, 4) (method B).* We added 0.40 g (0.33 ml) of NaOH solution with a concentration of 20% to a solution of a 2 mmol suspension of the initial carboxylic acid in 10 ml of ethyl alcohol to neutralize it to a pH equal to 7. We slowly evaporated the resulting solution to form a solid residue of the sodium salt of carboxylic acid, which was further used without purification. For this purpose, we dissolved it in 10 ml of water and mixed it with 0.17 g (1 mmol) of  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dissolved in 2.5 ml of water, and then stirred the resulting reaction mixture at room temperature for 1 h. We filtered the resulting solid precipitate of blue color and dried it in air.

$[\text{Cu}_2(\text{AK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1). Obtained 0.37 g (84%). Found, %: C 59.55; H 7.52. For  $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{O}_{10}\text{Cu}_2$  ( $M = 883.10$ ) calculated, %: C 59.79; H 7.70. IR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3,362 med.,  $\nu_{\text{linked}}(\text{O-H})$ ; 2,902 very st.,  $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ ; 2,850 st.,  $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ ; 1,582 very st.,  $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ ; 1,450 med.,  $\delta(\text{CH}_2)$ ; 1,408 st.,  $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ ; 504 med.,  $\nu(\text{Cu-O})$ . UV-visible (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 705 (55); 446 (250); 362 (lever); 307 (7,000).  $\Lambda_M$ ,  $\text{Cm cm}^2 \text{mol}^{-1}$ : 3.0.

$[\text{Cu}_2(\text{AB})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (2). Obtained 0.52 g (88%). Found, %: C 68.39; H 7.22. For  $\text{C}_{68}\text{H}_{84}\text{O}_{10}\text{Cu}_2$  ( $M = 1187.10$ ) calculated, %: C 68.73; H 7.08. IR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3,370 med.,  $\nu_{\text{linked}}(\text{O-H})$ ; 2,901 very st.,  $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ ; 2,848 st.,  $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ ; 1,599 st.,  $\nu(\text{C=C})$ ; 1,554 med.,  $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ ; 1,448 med.,  $\delta(\text{CH}_2)$ ; 1,400 st.,  $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ ; 524 med.,  $\nu(\text{Cu-O})$ . UV-visible (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 740 (50); 474 (190); 382 (lever); 320 (7300).  $\Lambda_M$ ,  $\text{Cm cm}^2 \text{mol}^{-1}$ : 4.0.

$[\text{Cu}_2(\text{AQW})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (3) Obtained 0.47 g (73%). Found, %: C 60.30; H 8.35. For  $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Cu}_2$  ( $M = 1279.10$ ) calculated, %: C 60.04; H 8.13; N 4.38. IR,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3,442 med.,  $\nu_{\text{linked}}(\text{O-H})$ ; 3,418 med.,  $\nu(\text{N-H})$ ; 2,903 very st.,  $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ ; 2,851 st.,  $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ ; 1,639 st.,  $\nu(\text{C=O})$ , I amide; 1,612 very st.,  $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ ; 1,513 st.,  $\delta(\text{N-H})$ , II amide; 1,448 med.,  $\delta(\text{CH}_2)$ ; 1,414 st.,  $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ ; 548 med.,  $\nu(\text{Cu-O})$ . UV-visible (in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm ( $\epsilon$ ,  $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 709 (90); 464 (315); 390 (lever); 313 (11,500).  $\Lambda_M$ ,  $\text{Cm cm}^2 \text{mol}^{-1}$ : 8.0.



[Cu<sub>2</sub>(ABB)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (4). Obtained 0.55 g (70%). Found, %: C 66.45; H 7.31. For C<sub>88</sub>H<sub>120</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub>Cu<sub>2</sub> (*M* = 1,583.10) calculated, %: C 66.71; H 7.58; N 3.54. IR,  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>: 3,424 med.,  $\nu$ (N–H); 3,340 med.,  $\nu_{\text{linked}}$ (O–H); 2,901 very st.,  $\nu_{\text{asym}}$ (CH<sub>2</sub>); 2,848 st.,  $\nu_{\text{sym}}$ (CH<sub>2</sub>); 1,646 st.,  $\nu$ (C=O), I amide; 1,608 very st.,  $\nu_{\text{asym}}$ (CO<sub>2</sub>); 1,553 st.,  $\nu$ (C=C); 1,533 st.,  $\delta$ (N–H), II amide; 1,448 med.,  $\delta$ (CH<sub>2</sub>); 1,414 st.,  $\nu_{\text{sym}}$ (CO<sub>2</sub>); 544 med.,  $\nu$ (Cu–O). UV-visible (in CH<sub>3</sub>CN),  $\lambda_{\max}$ , nm ( $\epsilon$ , l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 725 (105); 450 (280); 395 (lever); 308 (10,000).  $\Lambda_M$ , Cm cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>: 9.0.

## References

1. **Medici, S., Peana, M., Nurchi, V.M., Lachowicz, J.I., Crisponi, G. & Zoroddu, M.A.** (2015) Noble metals in medicine: Latest advances, *Coord. Chem. Rev.*, 284, pp. 329-350. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.08.002.
2. **Ruiz-Azuara, L. & Bravo-Gomez, M.E.** (2010) Copper Compounds in Cancer Chemotherapy, *Curr. Med. Chem.*, 17, pp. 3606-3615. DOI: 10.2174/092986710793213751.
3. **Fernandes, P., Sousa, I., Cunha-Silva, L., Ferreira, M., de Castro, B., Pereira, E.F., Feio, M.J. & Gameiro, P.** (2014) Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper(II) lomefloxacin ternary complex, *J. Inorg. Biochem.*, 131, pp. 21-29. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2013.10.013.
4. **Martins, D.A., Gouvea, L.R., da Gama Jean Batista, D., da Silva, P.B., Louro, S.R.W., de Nazaré, C., Soeiro, M. & Teixeira, L.R.** (2012) Copper(II)-fluoroquinolone complexes with anti-*Trypanosoma cruzi* activity and DNA binding ability, *Biometals*, 25, pp. 951-960. DOI: 10.1007/s10534-012-9565-3.
5. **Perontsis, S., Hatzidimitriou, A.G., Begou, O.-A., Papadopoulos, A.N. & Psomas, G.** (2016) Characterization and biological properties of copper(II)-ketoprofen complexes, *J. Inorg. Biochem.*, 162, pp. 22-30. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2016.06.001.
6. **Psomas, G.** (2020) Copper(II) and zinc(II) coordination compounds of non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural features and antioxidant activity, *Coord. Chem. Rev.*, 412, 213259. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213259.
7. **Jeong, Y.W., Kim, K.S., Oh, J.Y., Park, J.C., Bang, J.H., Choi, S.W. & Lee, J.C.** (2003) Growth Inhibition and Apoptosis Induction of Gastric Cancer Cells by Copper (II) Glycinate Complex, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 13, pp. 394-399 [online]. Available at: [https://www.jmb.or.kr/journal/download\\_pdf.php?spage=394&volume=13&number=3](https://www.jmb.or.kr/journal/download_pdf.php?spage=394&volume=13&number=3) (accessed 12.01.2024)
8. **Iglesias, S., Alvarez, N., Torre, M.H., Kremer, E., Ellena, J., Ribeiro, R.R., Barroso, R.P., Costa-Filho, A.J., Kramer, G.M. & Facchin, G.** (2014) Synthesis, structural characterization and cytotoxic activity of ternary Copper(II)-dipeptide-phenanthroline complexes. A step towards the development of new copper compounds for the treatment of cancer, *J. Inorg. Biochem.*, 139, pp. 117-123. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2014.06.007.
9. **Fernández, C.Y., Alvarez, N., Rocha, A., Ellena, J., Costa-Filho, A.J., Batista, A.A. & Facchin, G.** (2023) New Copper(II)-L-Dipeptide-Bathophenanthroline Complexes as Potential Anticancer Agents — Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Studies – And Comparative DNA-Binding Study of Related Phen Complexes, *Molecules*, 28, 896. DOI: 10.3390/molecules28020896.
10. **Banti, C.N. & Hadjikakou, S.K.** (2016) Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) in Metal Complexes and Their Effect at the Cellular Level, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, pp. 3048-3071. DOI: 10.1002/ejic.201501480.
11. **Krstić, N.S., Nikolić, R.S., Stanković, M.N., Nikolić, N.G. & Đorđević, D.M.** (2015) Coordination Compounds of M(II) Biometal Ions with Acid-Type Anti-inflammatory Drugs as Ligands – A Review, *Trop. J. Pharm. Res.*, 14, pp. 337-349. DOI: 10.4314/tjpr.v14i2.21.
12. **Malis, G., Geromichalou, E., Geromichalos, G.D., Hatzidimitriou, A.G. & Psomas, G.** (2021) Copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs: Structural characterization, *in vitro* and *in silico* biological profile, *J. Inorg. Biochem.*, 224, 111563. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2021.111563.
13. **Krasnikov, S.V., Obuchova, T.A., Yasinskii O.A. & Balakin, K.V.** (2004) Synthesis of amino acid derivatives of 4-(1-adamantyl)benzoic acid obtained by transition metal ion catalyzed oxidation of 4-(1-adamantyl)toluene, *Tetrahedron Lett.*, 4, pp. 711-714. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.11.057.



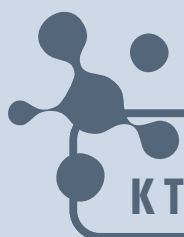


14. Spiridonova, A.V., Uvarovskaya, P.A., Krasnikova, N.V., Krasnikov, S.V. & Rozaeva, E.E. (2021) Short N-acyldipeptides with adamantylbenzoyl fragment with potential antiviral activity, *From Chemistry towards Technology Step-By-Step*, 2(2), pp. 60-68. DOI: 10.52957/27821900\_2021\_02\_60 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2021-2-2> (in Russian) (accessed 24.12.2023)
15. Wanka, L., Iqbal, K. & Schreiner, P.R. (2013) The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives, *Chem. Rev.*, 113, pp. 3516-3604. DOI: 10.1021/cr100264t.
16. Corradi, A. (1992) Structures and stabilities of metal(II) (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II)) compounds of N-protected aminoacids, *Coord. Chem. Rev.*, 45, pp. 45-98. DOI: 10.1016/0010-8545(92)80020-R.
17. Marcotrigiano, G.O., Menabue, L. & Pellacani, G.C. (1980) (N-acetyl-DL-valinate)copper(II) complexes: effect of amines on the amino acid coordination, *Inorg. Chim. Acta.*, 46, pp. 107-112. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)84177-8.
18. Lutsenko, I.A., Baravikov, D.E., Koshenskova, K.A., Kiskin, M.A., Nelyubina, Y.V., Primakov, P.V., Voronina, Y.K., Garaeva, V.V., Aleshin, D.A., Aliev, T.M., Danilenko, V.N., Bekker, O.B. & Eremenko, I.L. (2022) What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of Mycolicibacterium smegmatis? *RSC Adv.*, 12, pp. 5173-5183. DOI: 10.1039/d1ra08555g.
19. Nakamoto, K. (2009) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6th Edition. John Wiley & Sons, Inc.
20. Kumar, S., Garg, S., Sharma, R.P., Venugopalan, P., Tenti, L., Ferretti, V., Nivelles, L., Tarpin, M. & Guillon, E. (2017) Four monomeric copper(ii) complexes of non-steroidal anti-inflammatory drug Ibuprofen and N-donor ligands: syntheses, characterization, crystal structures and cytotoxicity studies, *New J. Chem.*, 41, pp. 8253-8262. DOI: 10.1039/c7nj00247e.
21. Hadjiivanov, K.I., Panayotov, D.A., Mihaylov, M.Y., Ivanova, E.Z., Chakarova, K.K., Andonova, S.M. & Drenchev, N.L. (2021) Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules, *Chem. Rev.*, 121, pp. 1286-1424. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00487.
22. Catterick, J. & Thornton, P. (1977) Structures and physical properties of polynuclear carboxylates, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20, pp. 291-362. DOI: 10.1016/S0065-2792(08)60041-2.
23. Dimiza, F., Fountoulaki, S., Papadopoulos, A.N., Kontogiorgis, C.A., Tangoulis, V., Raptopoulou, C.P., Psycharis, V., Terzis, A., Kessissoglou, D.P. & Psomas, G. (2011) Non-steroidal antiinflammatory drug-copper(II) complexes: Structure and biological perspectives, *Dalton Trans.*, 40, pp. 8555-8568. DOI: 10.1039/c1dt10714c.
24. Shahabadi, N. & Shiri, F. (2017) Multispectroscopic Studies on the Interaction of a Copper(II) Complex of Ibuprofen Drug with Calf Thymus DNA, *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids.*, 36, pp. 83-106. DOI: 10.1080/15257770.2016.1223305.
25. Deacon, G.B. & Philips, R.J. (1980) Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination, *Coord. Chem. Rev.*, 33, pp. 227-250. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5.
26. Moiseev, I.K., Makarova, N.V. & Zemtsova, M.N. Reactions of adamantanes in electrophilic media, (1999) *Russ. Chem. Rev.*, 68, pp. 1001-1020. DOI: 10.1070/rc1999v068n12abeh000495.

Received 02.02.2024

Approved after reviewing 21.02.2024

Accepted 12.03.2024



**ОТ ХИМИИ  
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ  
ЗА  
ШАГОМ**

**ТОМ 5, ВЫПУСК 1, 2024**