

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 86
січень
2020

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

- ОГЕНКО В.М., ОРИСИК С.І., ХАРЬКОВА Л.Б., ЯНКО О.Г. Синтез та спектральні характеристики перспективних нанорозмірних вуглецевих носіїв для адсорбційних та каталітичних процесів..... 3

Фізична хімія

- САХНЕНКО М.Д., ВЕДЬ М.В., КАРАКУРКЧИ Г.В. Особливості формування кобальт вмісних оксидних покриттів на силуміні..... 12
- МІЛОВАНОВА О. І., ГЛОБА Н. І., ПЕРШИНА К. Д., ШМАТОК Ю. В., Вплив концентрації і природи солі літію на характеристики гелевих електролітів ДМСО-ПВДФ-Lian..... 22

Органічна хімія

- ШТЕЙНБЕРГ Л.Я. Вплив замісників на швидкість реакції заміщених анілінів з бензойною кислотою, що каталізується полібутоксігіанатами..... 36

Содержание

Неорганическая химия

- ОГЕНКО В.М., ОРЫСЫК С.И., ХАРЬКОВА Л.Б., ЯНКО О.Г. Синтез и спектральные характеристики перспективных наноразмерных углеродных носителей для адсорбционных и каталитических процессов..... 3

Физическая химия

- САХНЕНКО Н.Д., ВЕДЬ М.В., КАРАКУРКЧИ А.В. Особенности формирования кобальт - содержащих оксидных покрытий на силумине..... 12
- МИЛОВАНОВА О. И., ГЛОБА Н. И., ПЕРШИНА К. Д., ШМАТОК Ю. В. Влияние концентрации и природы соли лития на характеристики гелевых электролитов ДМСО-ПВДФ- Lian 22

Органическая химия

ШТЕЙНБЕРГ Л. Я. Влияние заместителей на скорость реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами.....	36
--	----

Contents

Inorganic chemistry

OHENKO V.M., ORYSYK S.I., KHARKOVA L.B., YANKO O.G. Synthesis and spectral characteristics of perspective nanosized carbon quantum dots for adsorption and catalytic processes.....	3
---	---

Physical chemistry

SAKHNENKO N.D., VED M.V., KARAKURKCHI A.V. Peculiarities of cobalt containing oxide coatings formation on silumin.....	12
MILOVANOV O. I., GLOBA N. I., SHMATOK Y. V., PERSHINA K. D. Effect of concentration and nature of lithium salt on characteristics of gel electrolytes DMSO-PVDF-Lian.....	22

Organic chemistry

SHTEINBERG L.YA. Influence of substitutes on the rate of reaction of substituted anilines with a benzoic acid, catalyzed by polybutoxytitanates.....	36
--	----

В.М. Огенко, С.І. Орисик, Л.Б. Харькова, О.Г. Янко

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРСПЕКТИВНИХ НАНО-РОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НОСІЇВ ДЛЯ АДСОРБЦІЙНИХ ТА КАТАЛІТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,
просп. академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

**e-mail: kharkova.ljudmila@gmail.com*

Методами електронної та ІЧ-спектроскопії досліджено поведінку розчинів хлоридів родію, рутенію та паладію у поверхневому шарі вуглецевих квантових точок (ВКТ). Встановлено, що, відповідні зміни смуг поглинання $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ електронних переходів в УФ-області ВКТ, а також смуг поглинання переходів з переносом заряду з ліганду на метал і d-d-електронних переходів у розчинах хлоридів металів (у видимій області) свідчать як про сорбцію металів на поверхні ВКТ, так і про можливе координування їх з ВКТ. Аналіз ІЧ-спектрів ВКТ також показав наявність ряду характеристичних смуг поглинання для функціоналізованих ВКТ, що підтверджує координацію металів на поверхні ВКТ.

К л ю ч о в і с л о в а : квантово-розмірні, метал-вуглецеві, каталітичні системи, родій, рутеній, паладій.

ВСТУП. Серед методів синтезу нанорозмірних каталізаторів усе більшого значення набувають способи синтезу кластерів металів заданих розмірів на поверхні функціоналізованих носіїв (Al_2O_3 , SiO_2 , графенових структур), так як у роботах Г.Б. Сергєєва і В.І. Бухтіярова показано, що системи на основі нанорозмірних металів проявляють максимальну каталітичну активність за рахунок квантово-розмірних ефектів [1, 2]. Шаруваті вуглецеві гідрофобно-гідрофільні структури найбільш цікаві у цьому плані, оскі-

льки у них можливе утворення активних адсорбційних центрів у заданих співвідношеннях. Таким чином вдається розділити реагуючі молекули за енергіями адсорбційної взаємодії на фронтальній площині гідрофобної поверхні та гідрофільним групам по периметру адсорбенту, що може забезпечувати більш оптимальні умови проходження хімічних взаємодій та перетворень у поверхневому шарі носія. Атоми металів, які здатні до координаційної взаємодії з функціональними групами носія, розташовуються на

© В.М. Огенко, С.І. Орисик, Л.Б. Харькова, О.Г. Янко, 2020

його поверхні на певних відстанях один від одного за рахунок координаційного зв'язку, що надає нові можливості у процесі дизайну таких каталітичних систем [3].

Виявлено ефективні прийоми модифікування електронно-донорних властивостей поверхні шляхом введення атомів азоту у гексагональну структуру вуглецевих систем. Таким чином, авторам роботи [4] вдалося отримати желатиноподібні гелі значно вищої антиоксидантної активності, ніж у вихідних речовинах. У роботі [5] оксид графену використовували як зручний каталізатор у процесі деполімеризації целюлози в глюкозу, а у роботі [6] – в процесі отримання вуглецевих трубок із карбоксиметилцелюлози. Особливий інтерес представляють каталізатори на основі біметалевих сплавів у процесах риформінгу газу, прямого синтезу етанолу із синтез газу, крос-сполучення [7, 8]. Разом з тим, процес отримання нанокаталізаторів заданих розмірів на основі графену представляє складну задачу.

Робота направлена на синтез та спектральні дослідження потенційно перспективних нанокаталізаторів на основі вуглецевих квантових точок (ВКТ) і осаджених та відновлених на них металів платинової групи: родію, рутенію та паладію із водних розчинів їх хлоридів.

ЕКСПЕРЕМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Розчин ВКТ синтезували автоклавним гідротермальним методом [1] з лимонної кислоти та етилендіаміну. Для цього 1,05 г лимонної кислоти та 0,3 г етилендіаміну розчиняли у 10 мл дистильованої води, суміш переносили у фторопластовий реактор у металевому кожуху

сі і нагрівали при 200°C протягом 5 годин у муфельній шафі. Відомо, що графенові квантові точки характеризуються інтенсивною люмінесценцією, діапазон емісії якої залежить від їх розміру. На рис. 1 наведено характерний вигляд випромінюючих квантових точок при збудженні лазерним світлом $\lambda=532$ нм, які мають жовтий, зелений, фіолетовий, блакитний і навіть білий колір. Вміст ВКТ у продукті синтезу, визначений ваговим методом, складав 85 мг/мл.

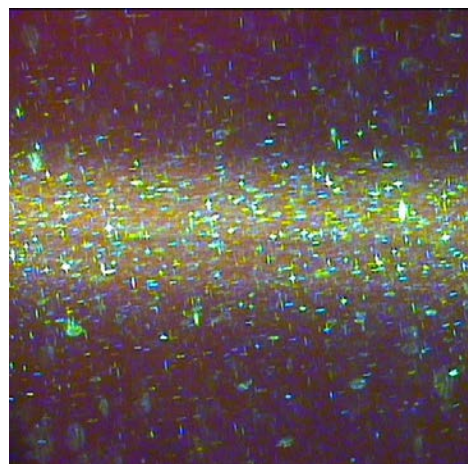


Рис. 1. Характерний вигляд випромінюючих квантових точок при збудженні лазерним світлом $\lambda=532$ нм на полосі конусу Тіндалля.

Розчини хлориду родію ($C_{Rh} = 5,18$ мг/мл) та хлориду рутенію ($C_{Ru} = 5,0$ мг/мл) отримували із солей $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ та $RuCl_3$ розчиненням їх у воді та 0,1н соляній кислоті відповідно, розчин хлориду паладію ($C_{Pd} = 5,6$ мг/мл) – розчиненням порошку металу у 0,1н соляній кислоті у присутності перекису водню. Концентрації металів у розчинах визначали атомно-адсорбційним методом.

Електронні спектри поглинання заре-

естровані на Specord UV-VIS, товщина кварцових кювет 1 мм. Коефіцієнт екстинкції (ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$) визначали на основі Закону Бугера-Ламберта-Бера за методикою, вказаною у роботі [9]. Запис ІЧ спектрів проводили на Specord M-80, наносячи 3 краплі розчину на поліетиленову плівку з наступним його висушуванням. Після нагрівання на повітрі при температурі 500-600°C плівка ВКТ повністю окислюється.

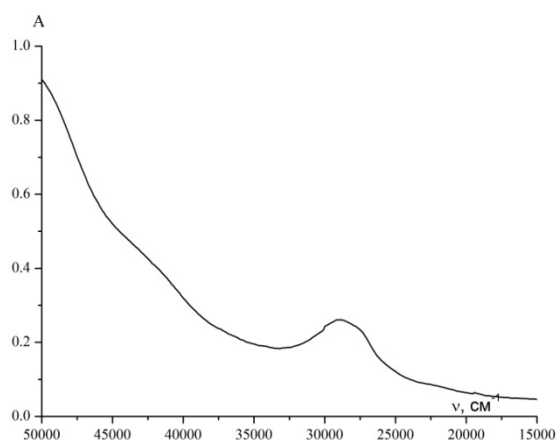


Рис. 2. Спектри поглинання водного розчину ВКТ, $C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/мл.

На рис 2, (табл. 1) представлено електронний спектр поглинання продукту синтезу – розчину ВКТ у воді. Як і для характерних сполук з конденсованими вуглецевими кільцями, в УФ області, для даного розчину характерна присутність трьох смуг поглинання (СП): плечеподібних при 48725 cm^{-1} і 41711 cm^{-1} та СП при 28935 cm^{-1} , які відповідають так званим β -, p - та α -СП, що відрізняються по інтенсивності. Найінтенсивнішою є β -СП_{ВКТ} при 48725 cm^{-1} ($\epsilon = 55,3$), а найменшою по інтенсивності – α -СП_{ВКТ} при 28935 ($\epsilon = 18,7$) [10]. Крім того, наявність слабо інтенсивної СП при 22400 cm^{-1} свідчить про

модифікацію ВКТ (а саме зміну функціональних груп на периферії конденсованих кілець на більш полярні) та ймовірну появу несиметричних конденсованих кілець, що зумовлює зміщення переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в довгохвильову область. Зазначені СП по відношенню до класичних ненасичених вуглеводнів знаходяться у батхромному зміщенні, що викликано великою кількістю конденсованих кілець ВКТ та відповідною полярністю розчинника.

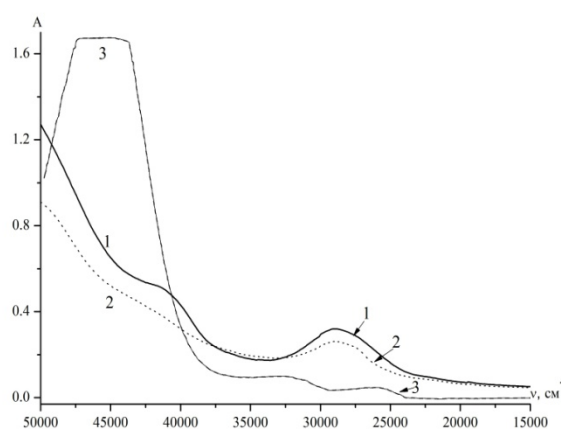


Рис.3. Спектри поглинання водних розчинів: 1 – ВКТ з хлоридом родію ($C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/л, $C_{Rh} = 0,0065$ мг/л); 2 – розчину ВКТ $C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/мл; 3 – хлориду родію, $C_{Rh} = 0,0669$ мг/л.

На рис. 3, (табл. 1) представлено спектри поглинання водних розчинів: ВКТ з хлоридом родію ($C_{Rh} : C_{ВКТ} = 1:20$) (крива 1), ВКТ (крива 2) та хлориду родію за відсутності ВКТ (крива 3). У спектрі водного розчину хлориду родію (рис. 3, 3) в УФ області спостерігається інтенсивна СП при 45571 cm^{-1} ($\epsilon = 24,91$), що відповідає електронним переходам $(\pi + \sigma)^2 t_{1u} \rightarrow e_g^2$ та характеризує шестикордиційний галогенідний комплекс $[RhCl_6]^{3-}$ [11]. Малоінтенсивні СП при 32270 cm^{-1} ($\epsilon = 1,41$),

22270 ($\epsilon = 0,16$) та 25903 см^{-1} ($\epsilon = 0,63$) відповідають за електронні переходи з переносом заряду з металу на ліганд та d-d-електронні переходи $^1A_1 \rightarrow ^3T_2$ і $^1A_1 \rightarrow ^3T_1$, які характеризують перебування металу у трьохвалентному стані [11-13]. При введенні у розчин ВКТ хлориду родію ($C_{Rh} : C_{ВКТ} = 1:20$) відбувається батохромне зміщення β -, p -СП_{ВКТ} на 625 і 351 см^{-1} та гіпсохромне зміщення α -СП_{ВКТ} на 40 см^{-1} (рис. 3, 1). Відсутність у розчині інтенсивної СП, яка характеризує електронні переходи $(\pi+g)^2 t_{1u} \rightarrow ^2e_g$, вказує на проходження адсорбції металу на поверхні ВКТ. При цьому, батохромне зміщення СП, що відповідає за електронні переходи $n \rightarrow \pi^*$ на 185 см^{-1} разом з гіпсохромним зміщенням d-d-електронних переходів в іоні металу на 652 см^{-1} свідчить про утворення комплексних сполук металу з ВКТ.

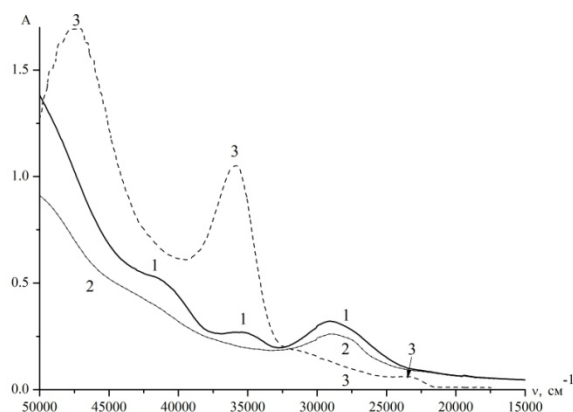


Рис. 4. Спектри поглинання водних розчинів: ВКТ з хлоридом рутенію ($C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/л, $C_{Ru} = 0,0063$ мг/л); 2 – розчину ВКТ $C_{ВКТ} = 0,1403$ мг/мл; 3 – хлориду рутенію, $C_{Ru} = 0,125$ мг/л.

За відсутності ВКТ, у спектрі водного розчину хлориду рутенію (рис. 4, 3) в УФ області спостерігаються дві інтенсивні

СП при 47404 см^{-1} ($\epsilon = 135,34$) та 35803 см^{-1} ($\epsilon = 84,12$), які відповідають за електронні переходи $(\pi+g)^2 t_{1u} \rightarrow ^2e_g$ та перенос заряду з ліганду на метал [13, 14]. Крім цього, у спектрі присутні малоінтенсивні СП: плечеподібна при 31545 см^{-1} ($\epsilon = 14,58$) та СП при 23430 см^{-1} ($\epsilon = 4,14$), які відповідають як за переходи з переносом заряду з металу на ліганд так і за d-d-електронні переходи [13, 14]. Слід відмітити, що дані СП характеризують перебування іону металу як у трьох- (31545 см^{-1}), так і у чотирьохвалентному (23430 см^{-1}) стані.

Спектр водного розчину ВКТ з рутенієм (рис. 4, 1) подібний до попереднього спектру ВКТ з родієм з аналогічними змінами. В УФ області спектру відсутня інтенсивна СП, яка характеризує перебування іону металу у шестикоординаційному оточенні хлорид-аніонів [14]. Це свідчить про проходження адсорбції металу на поверхні ВКТ. Крім того, наявність компоненту СП при 27055 та 25125 см^{-1} , що є складовою α -СП_{ВКТ}, та які визначено після розкладу спектру на Гаусові компоненти, свідчить про дублетний електронний перехід з основного рівня 2T_2 на енергетичний рівень 2A_1 терму 2I та перебування іону рутенію у трьохвалентному стані. Батохромне зміщення p -СП_{ВКТ} на 128 см^{-1} та гіпсохромне зміщення α -СП_{ВКТ} на 161 см^{-1} свідчить про ймовірне комплексоутворення ВКТ з іоном Ru^{3+} [13, 14].

У спектрі водного розчину хлориду паладію (рис. 5, 3; табл. 1) в УФ області спостерігаються три смуги поглинання при 48128 ($\epsilon = 178,19$), 42112 ($\epsilon = 124,17$) та 32470 см^{-1} ($\epsilon = 11,94$), які відповідають електронним переходам з переносом за

Т а б л и ц я 1.

Смуги поглинання (ν , см^{-1}) та коефіцієнти екстинкції (ϵ , $\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) досліджуваних розчинів.

Розчин	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ	ν	ϵ
ВКТ + H_2O	48725	58,08	41711	28,23	36500				28935	18,50	22380	6,09
RhCl_3 + H_2O	45571	24,91			32270	1,41			25903	0,63	22903	0,16
ВКТ + RhCl_3 + H_2O	48312		41360	34,53	36270		28975	2,19	26830		22145	
RuCl_3 + H_2O	47404	135,34	41583	35,71	35803	84,12	31545	14,58			23430	4,14
ВКТ + RuCl_3 + H_2O			41583	35,71	35183	18,07	29096	12,82	27055	14,16	25125	8,08
PdCl_3 + H_2O	48128	178,19	42112	124,17			32470	11,94			24200	6,96
ВКТ + Pd + H_2O			41176	33,69			29191		25448	8,62		
п* – плечеподібна смуга поглинання												

ряду з ліганду на метал: $2e_u \rightarrow 3b_{1g}$, $3e_u, b_{2u} \rightarrow 3b_{1g}$ та $\pi e_u \rightarrow b_{1g}$ [11-13]. Крім того, зареєстровано одну смугу поглинання у видимій області при 24200 см^{-1} ($\epsilon = 6,96$), яка відповідає d-d-електронним переходам в іоні металу ($2e_g \rightarrow 3b_{1g}$) та свідчить про гідролізовану форму металу, скоріш за все складу $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$.

Характер спектру водного розчину ВКТ з паладієм (рис. 5, 1) аналогічний попереднім спектрам. Відсутність інтенсивної СП при 48128 см^{-1} , яка характеризує перебування іону паладію у формі $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, свідчить про адсорбцію металу на поверхні ВКТ. При цьому, зміна хвильового числа d-d-електронних переходів (25448 см^{-1}) разом з батохромним зміщенням p -СП_{ВКТ} на 535 см^{-1} та гіпсохромним зміщенням α -СП_{ВКТ} на 256 см^{-1} свідчить про заміну ко-

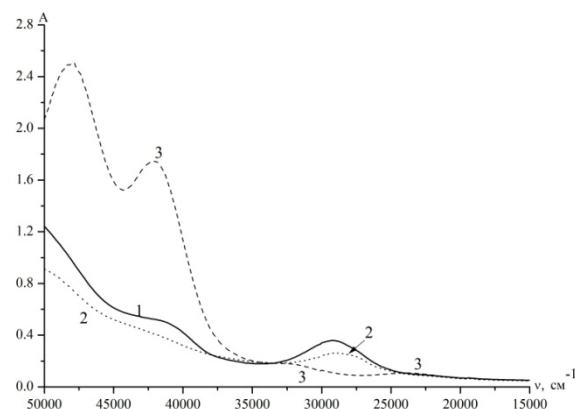


Рис.5. Спектри поглинання водних розчинів: ВКТ з хлоридом паладію ($C_{\text{ВКТ}} = 0,1403 \text{ мг/л}$, $C_{\text{Pd}} = 0,0070 \text{ мг/л}$); 2 – розчину ВКТ $C_{\text{ВКТ}} = 0,1403 \text{ мг/мл}$; 3 – хлориду паладію, $C_{\text{Pd}} = 0,1400 \text{ мг/л}$.

ординаційного оточення в іоні металу з можливим формуванням зв'язку $\text{Pd} \rightarrow \text{N}$ [11-13].

Наявність в усіх спектрах досить слабо інтенсивних СП, які відповідають за d-d-електронні переходи в іоні металу, свідчить про те, що більшість металу адсорбовано на поверхні ВКТ.

В ІЧ-спектрах ВКТ з родієм, рутенієм та паладієм присутні ряд характеристичних смуг поглинання для функціалізованих ВКТ. У височастотній області присутні широкі СП при 3500, 3260 та 2930-3000 см^{-1} , характерні для валентних коливань H_2O , $\nu(\text{N-H})$ та $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ [10]. Наявність декількох смуг поглинання валентних коливань карбонільної групи (C=O) при 1830, 1840 та 1850 см^{-1} свідчить про присутність у досліджуваному зразку ангідридної групи з шестичленними спряженими насиченими та ненасиченими циклами; СП дублетного характеру при 1770 см^{-1} свідчить про наявність у зразку групи атомів -C=O(NH) , а СП при 1680 та дублет при 1640 см^{-1} характеризують коливання $\nu(\text{C=N})$ та $\delta(\text{N-H})$ [10, 15]. Валентні коливання (C=C) ароматичних кілець проявляються декількома СП в області 1610-1540 см^{-1} . При 1420 та 1280 см^{-1} присутні площинні деформаційні коливання (C-H) та $\nu(\text{-C-N-})$, а при 980 см^{-1} – позаплощинні $\delta(\text{C-H})$. Також у спектрах присутні СП $\delta(\text{C-H})$, характерні для 1,3- та 1,2,3-заміщених ароматичних похідних, а у низькочастотній області при 330-340 см^{-1} присутні СП $\nu(\text{Rh-Cl, Ru-Cl, Pd-Cl})$ [13, 15, 16].

ВИСНОВКИ. Таким чином, дослідження поведінки розчинів хлоридів родію, рутенію та паладію у поверхневому шарі ВКТ показало координацію металів на поверхні ВКТ з ймовірним утворенням координаційних зв'язків з ними по їх дос-

тупній поверхні, що важливо для синтезу двох- та трьохкомпонентних перспективних каталізаторів на основі послідовного нанесення заданих кількостей хлоридів металів з послідуочим їх відновленням до нульвалентного стану.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В.М.Огенко, С.И.Орысык, Л.Б.Харькова*,
О.Г.Янко

*Институту общей и неорганической химии
Национальной Академии Наук Украины, 32-34 пр. Академика Палладина, 32/34, Киев,
03142, Украина*

**e-mail: kharkova.ljudmila@gmail.com*

Методами электронной и ИК-спектроскопии исследовано поведение растворов хлоридов родия, рутения и палладия в поверхностном слое углеродных квантовых точек (УКТ). Установлено, что соответствующие изменения полос поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в УФ-области УКТ, а также полос поглощения переходов с переносом заряда с лиганда на металл и d-d-электронных переходов в растворах хлоридов металлов (в видимой области) свидетельствуют как о сорбции металлов на поверхности УКТ, так и о возможной их координации с УКТ. Анализ ИК-спектров УКТ также показал наличие ряда характеристических полос поглощения для функционализированных УКТ, что подтверждает координацию металлов на поверхности УКТ.

К л ю ч е в ы е с л о в а: квантово-размерные, металл-углеродные, каталитические

системы, родий, рутений, палладий.

SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF PERSPECTIVE NANOSIZED CARBON QUANTUM DOTS FOR ADSORPTION AND CATALYTIC PROCESSES

V.M.Ohenko, S.I.Orysyk, L.B.Kharkova*,
O.G.Yanko

*Vernadsky Institute of General and Inorganic
Chemistry of the National Academy of Sciences
of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue,
Kyiv, 03142, Ukraine*

*e-mail: kharkova.ljudmila@gmail.com

Processes of interaction between carbon quantum dots (CQDs) and solutions of rhodium, ruthenium and palladium chlorides in the surface layer have been investigated by electron and IR spectroscopy. When rhodium chloride is added to a solution of CQDs, a bathochromic shift of the β - and p -absorption bands (ABs) at 48725 and 41711 cm^{-1} as well as hypsochromic shift of the α -AB at 28935 cm^{-1} indicate that rhodium adsorption occurs on the surface of CQDs. The bathochromic shift of the absorption bands at 22400 cm^{-1} together with the hypsochromic shift of ABs corresponding to d-d electron transitions in the metal ions indicates the formation of rhodium with CQDs. When ruthenium and palladium chlorides are added to an aqueous solution of CQDs, the intensive of ABs characterizing the complex anions $[\text{RuCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ or $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ are absent in the UV-Vis spectra. This indicates the passage of adsorption processes of metals on the surface of CQDs. The presence of ABs (at 27055 and 25125 cm^{-1}) indicate the trivalent state of ruthenium ion; the p -ABs bathochromic shift as well as α -ABs hypsochromic shift indicates the probable complex formation of CQDs with Ru^{3+} ions. The change in the position of the absorption bands of d-d electron transitions (at 25448 cm^{-1}) together

with the bathochromic shift of p -ABs and hypsochromic shift of α -ABs indicates a change in coordination environment in the palladium ion with the possible formation of $\text{Pd} \rightarrow \text{N}$ bond. The IR-spectra data of CQDs showed the presence of a number of characteristic ABs for functionalized CQDs: $\nu(\text{N-H})$ at 3260 cm^{-1} , (C=O) at 1830, 1840 and 1850 cm^{-1} , $-\text{C=O}(\text{NH})$ at 1770 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$ at 1680 and $\delta(\text{N-H})$ at 1640 cm^{-1} , which confirms the coordination of metals on the surface of CQDs.

Key words: quantum-dimensional, metal-carbon, catalytic systems, rhodium, ruthenium, palladium.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. -М.: Московский Университет, 2003. -С. 201–217.
2. *Бухтияров В.И., Мороз Б.Л., Бекк И.Е., Просвиринов И.П.* Размерные эффекты в катализе нанесенными наночастицами металлов. // Катализ в промышленности. -2008. -8, № 5. -С. 44–56.
3. *Yuge R., Zhang M., Tomonari M. et al.* Site identification of Carboxyl groups on graphene edges with Pt derivatives. // ASC NANO. -2008. -2, № 9. -P. 1865–1870.
4. *Eletskii A.V., Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., Krasikov D.N.* Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. -2011. -181, № 3. -P. 233–268.
5. *Boonyakarn T., Wataniyakul P., Boonnoun P. et al.* Enhanced levulinic acid production from cellulose by combined bronsted hydrothermal carbon and lewis acid catalysts. // Ind. Eng. Chem. Res. -2019. -58. -P.2697–2703.
6. *Dubrovina L.V., Naboka O.V., Ogenko V.M. et al.* One-pot synthesis of carbon nanotubes

- from renewable resource: cellulose acetate. // *J. Mater. Sci.* -2013. DOI: 10.1007/s10853-013-7793-8.
7. Guo Y., Lin Y., Wang Y. Catalytic and drifts Studies of Pt-based bimetallic alloy catalysts in aqueous-phase reforming of glycerol. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2019. - **58**. -P.2649–2758.
 8. Zhong H., Wang Y., Guo S. et al. Mutual tailored bimetallic Rh-Co Supported on La modified SiO₂ for direct ethanol synthesis from syngas. // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2019. - **58**. -P. 2631–2643.
 9. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія. Практикум. -К.: Вид.-полігр. центр "Київський університет", 2002. -331 с.
 10. Казыцына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учебное пособие для вузов. -М.: «Высшая школа», 1971. - 264 с.
 11. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных растворах. Палладий, платина, родий, иридий. // Координац. химия. -1999. -**25**, №3. -С. 165-176.
 12. Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. -Минск: Университетское, 1990. -279 с.
 13. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М: Мир, 1987. -**1**. -493 с.
 14. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Рутений, осмий. // Координац. химия. - 2000. -**26**, №6. -С. 403-411.
 15. Bel'skaya O.B., Gulyaeva O.B., Gulyaeva T.I. et al. // Interaction between Pt(IV) and Pd(II) Chloro Complexes in Solution and on the Al₂O₃ Surface // *Kinetics and Catalysis.* -2010. -**51**, № 1. -P. 105–119.
 16. Hola K., Sudovska M., Kalitchuk S. et al. Grafting nitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. // *ACS NANO.* -2017. -**11**, № 12. -P. 12402–12410.

REFERENCES

1. Sergeev G.B. *Nanochemistry*. (Moscow: Moscow University, 2003). [in Russian].
2. Bukhtiyarov V.I., Moroz B.L., Bekk I.Ye., Prosvirin I.P. Size effects in catalysis by deposited metal nanoparticles. *Kataliz v Promyshlennosti*. 2008. **8**: 44.
3. Yuge R., Zhang M., Tomonari M., Yoshitake T., Iijima S., Yudasaka M. Site identification of Carboxyl groups on graphene edges with Pt derivatives. *ASC NANO*. 2008. **2**: 1865.
4. Eletskii A.V., Iskandarova I.M., Knizhnik A.A., Krasikov D.N. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2011. **181**: 233.
5. Boonyakarn T., Wataniyakul P., Boonnoun P., Quitain A.T., Kida T., Sasaki M., Laosiripojana N., Jongsomjit B., Shotipryk A. Enhanced levulinic acid production from cellulose by combined bronsted hydrothermal carbon and lewis acid catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. **58**: 2697.
6. Dubrovina L.V., Naboka O.V., Ogenko V.M., Gatenholm P., Enoksson P. One-pot synthesis of carbon nanotubes from renewable resource: cellulose acetate. *J. Mater. Sci. Moscow* 2013. DOI: 10.1007/s10853-013-7793-8.
7. Guo Y., Lin Y., Wang Y. Catalytic and

- drifts Studies of Pt-based bimetallic alloy catalysts in aqueous-phase reforming of glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. **58**: 2649.
8. Zhong H., Wang Y., Guo S., Fang K., Lin Y. Mutual tailored bimetallic Rh-Co Supported on La modified SiO₂ for direct ethanol synthesis from syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. **58**: 2631.
9. Skopenko V.V., Zub V.Ya. *Coordination Chemistry. Practicum: Manual*. (Kyiv: Publishing and printing center "Kyiv University", 2002). [in Ukraine].
10. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *The application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry. Textbook for Universities*. (Moscow: Higher School Publishing House, 1971). [in Russian].
11. Buslaeva T.M., Simanova S.A. State of platinum metals in hydrochlorideacidic and chlorides solutions. Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium. *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. **25**: 165. [in Russian].
12. Buslaeva T.M., Umreyko D.S., Novitskiy G.G. *Chemistry and Spectroscopy of platinum metal halides*. (Minsk: University, 1990). [in Russian].
13. Liver E. *Electron Spectroscopy of inorganic Compounds*. (Moscow: Mir, 1987). - **1**. [in Russian].
14. Buslaeva T.M., Simanova S.A. State of platinum metals in aqueous solutions of hydrochlorideacid and chlorides. Ruthenium, osmium. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. **26**: 379. [in Russian].
15. Bel'skaya O.B., Gulyaeva O.B., Gulyaeva T.I., Arbuzov A.B., Duplyakin V.K., Likhobov V.A. Interaction between Pt(IV) and Pd(II) Chloro Complexes in Solution and on the Al₂O₃ Surface. *Kinetics and Catalysis*. 2010. **51**: 105.
16. Hola K., Sudovska M., Kalitchuk S., Nachtigallova D., Rogach A., Otyapka M., Zoril R. Grafiticnitrogen triggers red fluorescence in carbon dots. *ACS NANO*. 2017. **11**: 12402.

Надійшла 29.10.2019

N.D.Sakhnenko, M.V.Ved’*, A.V.Karakurkchi

PECULIARITIES OF COBALT CONTAINING OXIDE COATINGS FORMATION ON SILUMIN

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2 Kyrpychova Str., Kharkov, 61002, Ukraine

**e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua*

The process of mixed oxide coatings formation on a high-silicon aluminum alloy in a cobalt-containing pyrophosphate electrolyte by the plasma-electrolytic oxidation (PEO) method is studied. It was shown that AL25 chemical composition heterogeneity causes the consumption of a part of the anode current to homogenize the treated surface, which is reflected in minimizing the content of doping components at the initial processing stage. It was established that the growth of mixed oxides $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ relative mass is a function of time with a maximum at 55 minutes. The chemical, phase composition and surface morphology of the formed oxide layer depend on the oxidation time. The catalytic component content in the surface oxides varies from 0.2 to 23.3 at.% with an increase in processing time of 10 to 60 minutes. Maximum cobalt incorporation into the oxide layer occurs at PEO of 35–50 minutes, while the silicon content in the surface layers does not exceed 2 at.%, which is favorable for the catalytic properties. The cobalt oxide, preferably Co_3O_4 , incorporation in the alumina $\alpha-Al_2O_3$ matrix is visualized by the blue-violet color steroidal surface structures in the sites of micro-arc discharges. The alumina cobalt oxide mixture layers are characterized by a developed micro-globular surface which consists of spheroid conglomerate with an average size of 1–2 microns. There are some amorphous phases in the structure of mixed oxides due to non-equilibrium PEO conditions. The set of detected factors is a prerequisite for the high catalytic properties of oxide coatings. A promising field of $Al_2O_3 \cdot Co_xO_y$ systems application is intra-cylinder catalysis in internal combustion engines.

K e y w o r d s: plasma-electrolytic oxidation, alumina matrix, cobalt oxides, catalytic activity, intra-cylinder catalysis.

INTRODUCTION. The alloys of aluminum with silicon are demanded construction materials. They are widely used in various industries: motor engineering and automotive, water and heat supply systems, etc. At present there is an intensive development of technologies for improving the operational properties of metals and alloys by modi-

© N.D.Sakhnenko, M.V.Ved’*, A.V.Karakurkchi, 2020

fying their surface [1,2]. One of the most demanded and promising methods is the plasma-electrolytic oxidation (PEO) of valve metals, which allows forming oxide coatings with increased mechanical, corrosion and catalytic properties [3, 4]. Among the advantages of PEO should be noted non-toxicity of used electrolytes, the simplicity and compactness of the working equipment, the lack of preliminary surface preparation stage, the possibility of processing large mass and complex geometry parts. Changing the oxidation conditions, the electrolyte qualitative and quantitative composition, the dopants nature allows varying the composition and properties of the formed oxide layers [5,6].

One of the topical directions of the practical use of oxide coatings on aluminum and alloys is catalytic redox processes, in particular, eco-friendly catalysis [7–10]. For these purposes compounds of catalytically active components are introduced in the composition of highly developed surface layers. Most often this is achieved by impregnating (precipitating) a preformed matrix of base metal oxide in solutions containing salts of dopants metals followed by heat treatment of the resulting material [11, 12]. However, this approach not only complicates and raises the cost of the technological process, but also does not allow obtaining systems with significant content of the catalytic component and high adhesion to the substrate.

At the same time, it is promising to develop a PEO technology for the formation of a highly developed carrier (base metal oxide matrix) in one process with dopants incorporation (preferably transition metal oxides) throughout the processing period due to the

implementation of electrochemical and thermo-chemical reactions in high-energy modes [13, 14]. This will provide a longer service time of the resulting catalytic material and substantially higher functional properties.

In previous studies, a rather complicated mechanism of reactions in working solutions during the oxidation of valve metals and the feasibility of using a complex of electrolytes based on diphosphate for PEO of AL25 alloy were shown [15, 16]. As catalytically active components, based on physical and chemical properties, manganese and cobalt were selected. It was found that the ratio of cobalt and ligand concentration affects the oxidation process parameters and allows forming coatings with varying content of the catalytically active component. For further research, the composition of the electrolyte was selected, which allows oxide layers enriched in the catalytically active component to be formed with a higher surface development degree [17].

The purpose of this work is to investigate the effect of the oxidation time on the composition, phase structure and morphology of mixed aluminum and cobalt oxide coatings to select the optimal parameters for catalytic materials formation.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Oxide coatings were formed on rectangular samples of cast aluminum alloy AK12M2MgN (AL25). The chemical composition of silumin, wt. %: Si, 11.5–13.0; Cu, 1.5–3.0; Ni, 0.8–1.3; Mg, 0.8–1.3; Mn, 0.3–0.6; Fe < 0.8; Zn < 0.5; Ti < 0.2; Pb < 0.1; Sn < 0.02; Cr < 0.2. Working area for the formation of oxide coatings was 0.2 dm². The surface of samples for coatings applica-

tion was prepared by grinding with subsequent degreasing, washed with water, and dried at 30 °C. The samples were oxidized in an electrolyte of the composition, mol/dm³: 0.4 K₄P₂O₇ and 0.1 CoSO₄. PEO was conducted in the galvanostatic mode at a current density of 3–5 A/dm² using an industrial stabilized power source B5-50 (Ukraine), an electrolytic cell with forced cooling and stirring, an ammeter and a voltmeter. Coatings were formed under cooling and mixing the electrolyte and controlling the process parameters. The temperature of the working solutions was maintained in the range of 20–25 °C. The sparking voltage US was 115–120 V, the formation voltage was controlled to be UF = 140–160 V.

The chemical composition of the coatings was determined by an energy-dispersive spectrometer INCA Energy 350. The surface morphology of the coatings was studied using a scanning electron microscope ZEISS EVO 40 XVP. X-ray diffraction analysis was performed on an X-ray diffractometer DRON-2 in monochromatic CoK_α radiation (λ = 1,7902 Å). The phase identification was performed by comparing the interplane spacing (*d*, Å) and the relative intensities of the experimental curve with the data of the PCPDFWIN electronic file system.

The catalytic properties of the oxide systems were studied in the oxidation of carbon(II) oxide to carbon(IV) oxide. The studies were conducted on a laboratory bench in a tubular flow reactor made of silica glass with a coaxially wound heating coil. The initial mixture of air and carbon(II) oxide with a concentration of 1.0 vol. % was fed to a reactor with a volume of 1.5 · 10⁻² dm³ at a rate of 1.5 dm³/h. The reactor tem-

perature was gradually increased from 20 to 450 °C at a rate of 1°C/s. The CO concentration at the inlet and outlet of the reactor was recorded using Dozor signaling-analyzing devices. The catalytic activity was evaluated by the following parameters: the initial temperature of the oxidation process (the ignition temperature, *T_i*) and the conversion extent (*X*, %). The extent of conversion was calculated by the following equation:

$$X = \frac{c(\text{CO})_i - c(\text{CO})_f}{c(\text{CO})_i} \cdot 100\%,$$

where *c*(CO)_{*i*} and *c*(CO)_{*f*} are the initial and final concentrations of carbon(II) oxide, %.

The studies demonstrate that the chronograms of operating voltage (formation curves) and voltage change (trend) during oxidizing silumin in the electrolyte 0.4 mol/dm³ K₄P₂O₇, 0.1 mol/dm³ CoSO₄ at different current densities have a classic form (fig. 1) consisting of characteristic regions [18, 19]. The first prespark region I (fig. 1, *a*) corresponds to the formation of silumin components in the oxides phase and voltage increases linearly with time. In the second prespark region II, the change in the operating voltage is influenced by the opposite processes of growth and destruction of oxide layers, which affects the reduction in *dU/dt*. Moreover, with increase in current density, the formation rate exceeds the dissolution rate and *dU/dt* is higher (fig. 1, *b*).

The third section (fig. 1, III) corresponds to the transition of the PEO process to the sparking mode due to the phase oxides breakdown. Not only electrochemical, but also thermochemical reactions occur in the spark zone, associated with water thermolysis and with the participation of

electrolyte components. The sparking

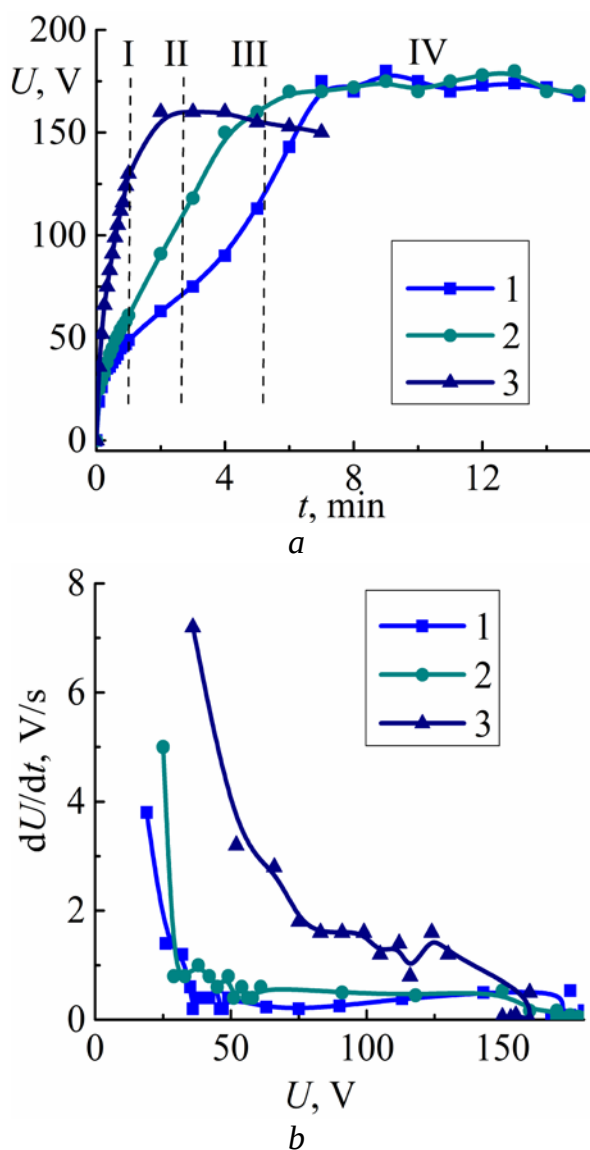


Fig. 1. Formation curves (a) and voltage trend (b) at oxidation current density, A/dm²: (1) 3, (2) 5, (3) 10.

voltage increases with increasing current density, and it is at this stage that the probability of dopants inclusion in the aluminum oxide matrix increases. The time of sparking decreases from 6 to 1 min with increase in current density i over the studied interval.

Sparking voltage in all cases is 120–125 V. Sparking intensity in the oxidation process is quite high. Region IV of formation curves is associated with sparking to microarc regime transition. The final formation voltage depends on the initial current density of PEO. For $i = 3\text{--}5\text{ A/dm}^2$ UF is 160–170 V and enables conducting the process of PEO treatment within 15 min or longer. At the current density of 10 A/dm² UF does not exceed 160 V. The oxidation process rapidly goes through all stages and from the 4th minute enters the arc mode. In this case, PEO of the alloy after 8 min is impractical; the formed coating is destroyed under the influence of arc discharges.

Figure 2 shows the morphology and chemical composition of the silumin surface oxidized at a current density of 3 A/dm² in different regions of the formation curve (time of oxidation). Due the local dissolution of alloying components in regions I and II particularly silicon content in surface layers is reduced by 3–4 at.% in comparison with its percentage in silumin. The transition from the juvenile surface to the developed alumina structure with a large number of irregular shaped inclusions (Fig. 2 a) is observed. At this stage, there is almost no incorporation of additional components into the oxide layer.

The sparking initiation (luminescence) is visualized by the appearance of a small sparks that evenly cover the surface to be treated, which characterizes the beginning of electrolyte components incorporation into the surface layers (fig. 2, b). On SEM images, it is possible to identify a significant number of crater-like small apertures with fused edges. The content of silicon in the surface layer is reduced by almost two

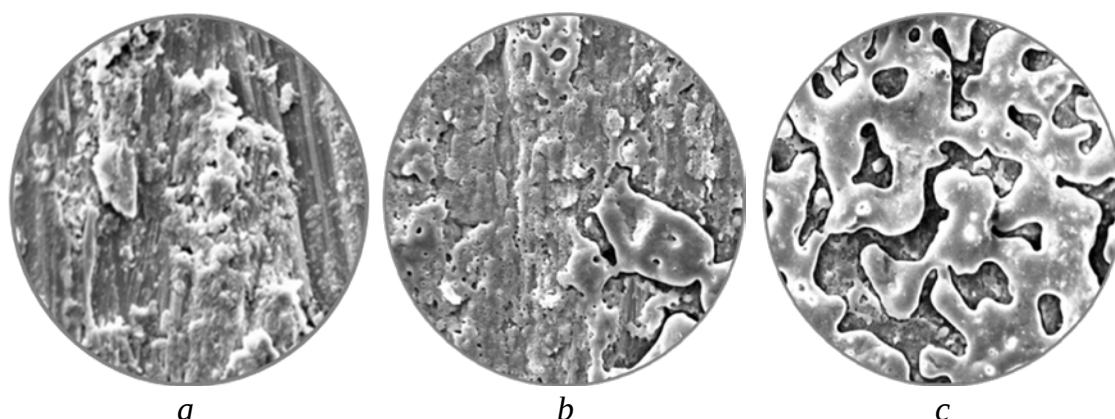


Fig. 2. Morphology and chemical composition of the surface, at.% : *a* – prespark (regions I and II), Al – 33.5, O – 56.0, Si – 10.5; *b* – sparking (region III) Al – 33.5, O – 56.7, Si – 6.5, Co – 3.3, *c* – microarc (region IV), Al – 33.3, O – 55.2, Si – 2.5, Co – 9.0; magnification $\times 500$.

times and is not more than 5 at.%. In this case, the content of cobalt gradually increases to 3.3 at.%.

Under the conditions of constant current density, the oxidation process almost instantaneously goes into the micro-arc mode: there is an enlargement of sparks with decrease in their number, the burning of micro-arc discharges occurs at the corners (projections) of the specimen and is accompanied by a characteristic cracking due to the "collapse" of gas vapors in micro-discharge channels. In places of burning sparks appear spheroid islands of characteristic blue-violet color, typical for the incorporation of cobalt. During processing, the number of such island structures significantly increases, they are combined, agglomerated and form mosaic structures (fig. 2, *c*).

The mixed cobalt oxides formation is also evidenced by the chemical composition analysis at different sites of the sample surface. The spheroids and agglomerated structures exhibit a range of 5.0–23.3 at.% (Co),

on the valley of the sample cobalt percentage is about 14.5 at.%. For the silicon content there is a reverse dependence: on the hills Si does not exceed 2.0 at.%, and on the valley it is 5.0 at.% throughout the processing period.

The influence of current density is sufficiently evident in the change of surface morphology of oxide coatings obtained during 15 min. (fig. 3).

In the PEO process, cobalt incorporation into oxide layers occurs in the form of drop-shaped and spherical inclusions of blue-purple color (fig. 3, *a*). With increase in oxidation current density from 3 to 5 A/dm², their number increases, they form mosaic structures and evenly cover the entire sample surface (fig. 3, *b*). The resulting ceramic-like coating has high adhesion to the substrate. Oxidation of samples at 10 A/dm² leads to cobalt incorporation in the form of voluminous islet structures (fig. 3, *c*). Given a quite rapid transition of PEO to the arc mode, there is a tendency to these inclusions

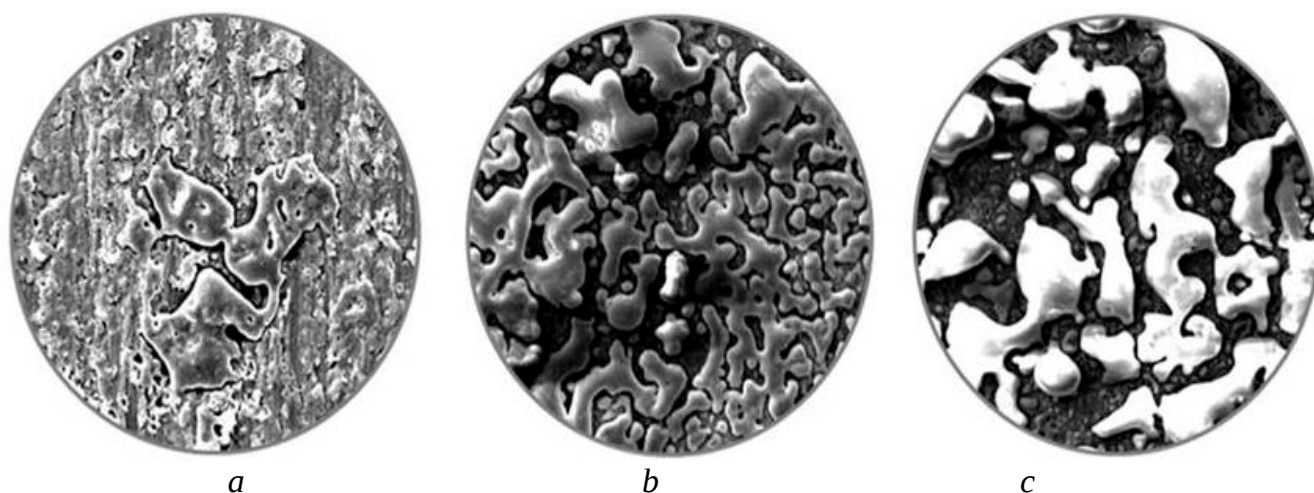


Fig. 3. Surface morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ coatings, obtained at different current densities, A/dm^2 : (a)3; (b)5; (c)10; magnification $\times 500$.

peeling off from the substrate.

The results of the X-ray diffraction analysis exhibit difference between the silumin samples oxidized in a pyrophosphate solution and in an electrolyte with cobalt sulfate addition (fig. 4).

There are lines associated only with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Si on XRD patterns of samples treated in a cobalt-free solution. And the shape of XRD patterns for mixed oxide systems substantially changes which confirms the incorporation of Co_3O_4 oxides into the alumina matrix. The intensity of the cobalt oxide lines depends on the quantitative composition of the surface layer. The X-ray diffraction pattern also revealed a wide halo at angles of $2\theta \sim 10\text{--}30^\circ$ reflecting amorphous structure.

Testing the oxide system in the model reaction of carbon(II) oxide conversion to CO_2 showed (table) that their activity (both ignition and complete conversion (T_c) temperature) is similar to platinum catalyst and is much better than the parameters of

alumina.

Pilot tests of mixed oxides deposited on the surface of the combustion chambers piston of an ICE, showed that the coating of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ allows ones to reduce NO_x emissions by 10 % and CO ones by 15–18 % in forced diesel engine operating modes. This is due to the lower the ignition temperature of the air-fuel mixture on the surface of $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}_x$ catalyst composed of mixed oxides with developed surface.

The heterogeneity of the chemical composition and a significant amount of doping components in silumin in comparison with pure aluminum result in differences in the technological parameters of PEO [20]. This is due to the consumption of a certain amount of anode current at the initial oxidation stage to homogenize the alloy surface. The higher the operating current the faster the alloy components oxidize from the surface in the alkaline environment in the presence of pyrophosphate. The surface becomes chemically homogeneous and phase alumina

is formed. The latter serves as a matrix for the incorporation of catalytically active cobalt in the sparking region of PEO. The reflection of this is a change in the chemical composition and morphology of the surface of the sample in different sections of the voltage chronogram.

Considering the competing processes of formation and dissolution of phase oxide at

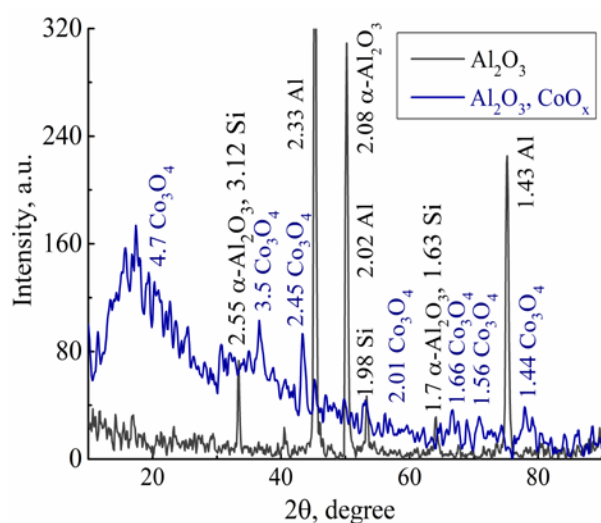


Fig. 4. XRD patterns for oxidized silumin and mixed oxide coatings. The composition is similar to fig. 2, b.

Table 1

Characteristics of CO conversion to CO₂

Material	Metal, at. %	T_i , K	T_c , K
Pt	100	490	570
Al Al ₂ O ₃	30.8	595	670
Al Al ₂ O ₃ ·CoO _x	8.7	505	580

the initial oxidation stage, the actual growth of the mass of the oxide layer is observed only in the micro-arc mode with a gradual

increase and a maximum of 55 minutes of processing. The optimal time interval, based on the results obtained, is the oxidation of AL25 within 30–55 minutes. In the studied conditions, the micro-arc PEO regime is maintained quite long, which leads to a uniform increase in the thickness of the oxide layer with increasing processing time.

It is noticeable that the change in the chemical composition of the formed oxide coatings can be traced in the change in the morphology of the surface layers in the variation of the time of PEO treatment. The incorporation of cobalt into the surface layers substantially changes their morphology and causes the formation of bulk structures with a high specific surface. With increase in the processing time from 15 to 20 minutes, the morphology of the samples surface varies from the characteristic alumina barrier structure to a highly developed mosaic one if cobalt is incorporated in the alumina matrix. This is due to a growth of the oxide layer thickness and an increase in the cobalt content in the sparking mode. PEO treatment for 30–55 minutes leads to the consolidation of the formed ceramic-like coatings and the formation of the structure of bulk spheroids. With increase in processing time of up to 60 minutes, the surface of the coating becomes almost uniform due to the "healing" of the protrusions and defects, as well as the inclusion of a significant amount of phosphates in the surface layers. The obtained results are in full accordance with the kinetic laws and allow us to determine the rational time of PEO for the application of oxide coatings of a given composition and morphology.

The peculiarities of the phase structure of obtained oxide coatings in combination

with a developed surface and a high cobalt content are a prerequisite for their high catalytic properties. The catalytic activity of mixed oxide systems can be attributed to several factors. Firstly, it is a high affinity of non-stoichiometric cobalt oxides to oxygen and the corresponding decrease in the activation energy of O=O double bond breakdown. Secondly, the developed micro globular surface of oxide systems is characterized by a large number of catalytic centers and provides an increase in the number of elementary collisions and interactions.

CONCLUSIONS. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ mixed oxide coatings with a cobalt content of up to 23.3 at.% were obtained on a high-silicon aluminum alloy AL25 by one-stage plasma-electrolytic oxidation in a cobalt-containing pyrophosphate electrolyte. It has been established that the surface concentration of Si in mixed coatings is two to three times lower than that in the processed alloy. The ratio of cobalt and oxygen in the coatings is non-stoichiometric; the content of cobalt in mixed oxides increases with increasing current density and operating time. With increase in the cobalt content the surface morphology varies from uniformly rough to micro-globular with relatively large spheroids. The resulting oxide systems have a developed surface with a large number of catalytic centers, consisting of spheroids and toroidal structures that alternate between themselves. The application of $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ coatings on to the surface of combustion chambers helps to save fuel and improves the ecological characteristics of internal combustion engines, which can therefore be recommended for use in gas neutralization systems and in-cylinder catalysts for ICE.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ КОБАЛЬТ ВМІСНИХ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СИЛУМІНІ

М.Д.Сахненко, М.В.Ведь*, Г.В.Каракуркчі

*Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут", вул.
Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна
e-mail: ymv@kpi.kharkov.ua

Вивчено процес формування змішаних оксидних покриттів на висококремністому алюмінієвому сплаві у кобальтвмісних пірофосфатних електролітах методом плазмо-електролітичного окислення (ПЕО). Показано, що гетерогенність хімічного складу АЛ25 обумовлює необхідність витрати частини анодного струму на гомогенізацію поверхні, що відбивається в мінімізації змісту легуючих компонентів на початковій стадії обробки. Встановлено, що зростання відносної маси змішаних оксидів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ є функцією часу з максимумом, що припадає на 55 хв. Хімічний, фазовий склад і морфологія поверхні утвореного оксидного шару залежать від часу окислення. Вміст каталітичного компонента в поверхневих оксидах змінюється від 0,2 до 23,3 %ат. при збільшенні часу обробки від 10 до 60 хвилин. Максимальне включення кобальту в шар оксиду відбувається при ПЕО 35–50 хвилин, в той час як вміст кремнію в поверхневих шарах не перевищує 2 %ат., що сприятливо для каталітичних властивостей. Включення оксиду кобальту Co_3O_4 у матрицю $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ візуалізується стереїдними поверхневими структурами синьо-фіолетового кольору, які переважають у місцях мікродугових розрядів. Шар змішаного оксиду алюмінію і оксидів кобальту характеризується розвинутою мікроглобулярною поверхнею, що складається з конгломератів сфероїдів із середнім розміром 1-2 мкм. У

структурі змішаних оксидів присутні аморфні фази через нерівноважні умови ПЕО. Скупність описаних факторів – передумова високих каталітичних властивостей оксидних покриттів. Перспективною сферою застосування систем $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ є внутрішньоциліндровий каталіз у двигунах внутрішнього згорання.

К л ю ч о в і с л о в а: плазмо-електролітичне оксидування, матриця оксиду алюмінію, оксиди кобальту, каталітична активність, внутрішньо-циліндровий каталіз.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОБАЛЬТ - СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СИЛУМИНЕ

Н.Д.Сахненко, М.В.Ведь*, А.В.Каракуркчи

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", ул. Кирпичова, 2, Харьков, 61002, Украина
e-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Изучен процесс формирования смешанных оксидных покрытий на алюминиевом сплаве АЛ25 в кобальтсодержащем пирофосфатном электролите методом ПЭО. Показано, что гетерогенность химического состава АЛ25 обуславливает необходимость затраты части анодного тока на гомогенизацию поверхности на начальной стадии обработки. Установлено, что рост относительной массы смешанных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ является функцией времени с максимумом, приходящимся на 55 мин. Химический, фазовый состав и морфология поверхности сформированных оксидных слоев зависят от времени ПЭО. Содержание Со в поверхностных слоях изменяется от 0,2 до 23,3 % ат. при увеличении времени обработки с 10 до 60 мин. Слой смешанных оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_x\text{O}_y$ характери-

зуется развитой микроглобулярной поверхностью. В структуре смешанных оксидов присутствуют аморфные фазы из-за неравновесных условий ПЭО. Совокупность описанных факторов является предпосылкой высоких каталитических свойств оксидных покрытий. Перспективная область их применения – внутрицилиндровый катализ в двигателях внутреннего сгорания.

К л ю ч е в ы е с л о в а: плазменно-электролитическое оксидирование, матрица оксида алюминия, оксиды кобальта, каталитическая активность, внутрицилиндровый катализ.

REFERENCES

1. Glazoff M.V., Zolotarevsky V.S., Belov N.A. *Casting Aluminum Alloys*. (Oxford: Elsevier, 2007).
2. Dong H. *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*. (Elsevier, 2010).
3. Malyshev V.N., Zorin K.M. Features of Microarc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes. *Appl. Surf. Sci.*, 2007. **254** (5): 1511.
4. Gupta P., Tenhundfeld G., Daigle E.O., Ryabkov D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview. *Surf. Coat. Technol.* 2007. **201** (21): 8746.
5. Rogov A.B., Slonova A.I., Shayapov V.R. Peculiarities of iron-containing microplasma coating deposition on aluminum in homogeneous electrolyte. *Appl. Surf. Sci.* 2012. **261**: 647.
6. Borisov A.M., Krit B.L., Lyudin V.B., Morozova N.V., Suminov I.V., Apelfeld A.V. Microarc oxidation in slurry electrolytes: A review. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. **52** (1): 50.

7. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M. Plasma electrolytic oxide layers as promising systems for catalysis. *Surf. Coat. Technol.* 2016. **307** (Part C): 1183.
8. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Medkov M.A., Adigamova M.V., Sergienko V.I. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. *Surf. Coat. Technol.* 2016. **307**(Part C): 1219.
9. Sakhnenko N., Ved M., Bykanova V. Characterization and photocatalytic activity of $Ti/Ti_nO_m \cdot Zr_xO_y$ coatings for azo-dye degradation. *Func. Mater.* 2014. **21**: 492.
10. Sakhnenko N., Ved M., Karakurkchi A., Galak A. A study of synthesis and properties of manganese-containing oxide coatings on alloy VT1-0, *East-Europ J Enterpr Technol.* 2016. **3** (5(81)): 37.
11. Rakoch A.G., Khokhlov V.V., Bautin V.A., Lebedeva N.A., Magurova Yu.V., Bardin I.V. Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process. *Protection of Metals.* 2006. **42** (2): 158.
12. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Nedorozov P.M., Mansurov Yu.N. Wear-resistant oxide coatings on aluminum alloy formed in borate and silicate aqueous electrolytes by plasma electrolytic oxidation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2017. **53**: 466.
13. Rogov A.B. Plasma electrolytic oxidation of A1050 aluminium alloy in homogeneous silicate-alkaline electrolytes with edta4-complexes of Fe, Co, Ni, Cu, La and Ba under alternating polarization conditions. *Mater. Chem. Phys.* 2015. **167**: 136.
14. Dudareva N.Yu., Abramova M.M. The Structure of Plasma-Electrolytic Coating Formed on Al-Si alloys by the Micro-Arc Oxidation Method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2016. **52** (1): 128.
15. Boguta D.L., Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Kaidalova T.A., Gordienko P.S. On Composition of Anodic-Spark Coatings Formed on Aluminum Alloys in Electrolytes with Polyphosphate Complexes of Metals. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. **75** (10): 1605.
16. Wang P., Li J.P., Guo Y.C., Yang Z., Wang J.L. Ceramic coating formation on high Si containing Al alloy by PEO process. *Surface Engineering.* 2016. **32** (6): 428.
17. Ayday A., Durman M., Growth Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Alloys. *Acta Physica Polonica A.* 2015. **127** (4): 886.
18. Yar-Mukhamedova G.Sh., Ved M.V., Karakurkchi A.V., Sakhnenko N.D., Mixed alumina and cobalt containing plasma electrolytic oxide coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2017. **213**: 012020.
19. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Karakurkchi A.V. *Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes.* In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds.) Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics. 2017. **195**: 159.
20. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Myrna T.Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Func. Mater.* 2017. **24** (2): 303.

Received 12.06.2019

O. I. Milovanova¹, N. I. Globa^{1*}, Y. V. Shmatok¹, K. D. Pershina^{1,2}

EFFECT OF CONCENTRATION AND NATURE OF LITHIUM SALT ON CHARACTERISTICS OF GEL ELECTROLYTES DMSO-PVDF-LiAn

¹ *Joint Department of Electrochemical Energy Systems of NAS of Ukraine 38a Vernadskogo st., Kyiv, 03680, Ukraine*

² *Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry Palladin aven.32/34, Kyiv, 03142, Ukraine*

*e-mail: gnl-n@ukr.net

The results of the study of electrolytes based on gel solutions of DMSO-PVDF-lithium salt with concentrations up to 0.05 m.f. and above 0.1 m.f. are presented. It is shown that the conductivity of electrolytes is close to the conductivity of lithium salt solutions in pure DMSO and obeys the Arrhenius equation in the studied range of temperatures and concentrations. The calculated activation energies for electrolytes with a salt concentration of up to 0.05 m.f. are 14–15.4 KJ/Mol, and for electrolytes with a salt concentration above 0.1 m.f. - 16.9–20.6 KJ/Mol indicate a fast ion transfer, which in more concentrated solutions is inhibited by an increase in their crystallinity. The analysis of the equivalent circuit models of the Li-Li systems electrochemical impedance spectra showed the tendency of electrolytes to form capacitive elements at the lithium electrode-electrolyte interface. It was recognized the presence of semi-infinite diffusion in LiClO₄ and LiIIm with salt concentration of 0.05 m.f., due to the imperfection of the film formed on the electrode surface. The efficiency of using DMSO-PVDF-lithium gel electrolytes on steel and platinum electrodes was analyzed by voltammograms.

Key words: polymer electrolyte, conductivity, lithium-electrolyte interface, conductivity activation energy, model circuit.

INTRODUCTION. Improving the performance of lithium-ion current sources is not possible without the development of electrolytes that are stable in a wide range of temperatures, charge-discharge voltages, and are indifferent to the main components of the current source. The development of gel-based polymer electrolytes has received considerable attention in the literature due

their sufficiently high viscosity, with retains the necessary level of electrical conductivity close to liquid solutions. The use of polymer electrolytes is also promising in lithium-oxygen current sources (LOCS) in addition to lithium-ion current sources with solid-phase cathodes and anodes. The main advantages of LOCS, in comparison with traditional battery systems, are in high theoretical

© O. I. Milovanova, N. I. Globa, Y. V. Shmatok, K. D. Pershina, 2020

capacity and energy, which is due to the use of molecular oxygen as a redox component [1, 2]. The range of potentials of electrochemical stability of non-aqueous electrolytes is significantly higher than that of water, which allows increasing the specific energy of LOCS in their application [3, 4]. However, issues related to the stability of the charge-discharge capacity during cycling remain unresolved, and this does not allow obtaining the capacitive characteristics necessary for practical use. One of the reasons for the decrease in capacitance during cycling is the formation of sparingly soluble products on the surface of the cathode and anode. In this case the resistance at the electrode-electrolyte interface increases, which leads to an increase of the current source total resistance. The choice of electrolyte systems that can reduce the resulting resistance is considered as a possible way to solve this problem. The required level of electrical conductivity, a wide range of potentials of electrochemical stability, ensuring high solubility of oxygen and its diffusion to the cathode surface, as well as the corrosion resistance of lithium during storage and cycling are the main requirements for electrolytes [5]. The use of electrolytes in the form of gels was suggested in [6–8], the advantages of which include increased chemical and thermal stability compared to liquid solutions [9, 10].

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is one of the most commonly used polymers for producing gel and solid polymer electrolytes. The solubility of PVDF depends on the properties of organic solvents and reaches 500 g/kg of solvent, which makes possible to obtain gels with the necessary and

controlled viscosity. However, not all solvents capable of dissolving PVDF may be indifferent to the lithium electrode and cathode at the same time.

Dimethyl sulfoxide (DMSO) is one of the solvents that are relatively indifferent to the lithium electrode. Its use in electrolytes for lithium current sources with cathodes made of polycarbon fluoride, sulfur, and LOCS is described in the literature [11–14]. At the same time, DMSO was not widely used in current sources, which explains the relatively small number of publications, including those related to the electrical conductivity of solutions of lithium salts (LiAn) in a DMSO-PVDF mixture.

So, the purpose of this work is to determine the conductivity and electrochemical stability of DMSO-PVDF-LiAn solutions depending on the nature of the lithium salt anion and its concentration in a DMSO-PVDF solution over a wide temperature range. To establish the effect of the electrolyte composition on the transition resistance at the lithium electrode-electrolyte interface using the method of impedance spectroscopy. The obtained data will help to formulate some approaches to the formation of electrolytes for LOCS.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Lithium salts such as: lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ - LiIm ($\geq 99\%$), lithium fluoroborate LiBF_4 (98%), lithium trifluoromethanesulfonate LiCF_3SO_3 - LiTf (96%), as well as polyvinylidene fluoride hexafluoropropyl PVDF-HFP ($M = 400000$) (all Sigma-Aldrich) were dried in vacuum at $70 \pm 2^\circ\text{C}$ for 3 hours before the manufacture of electrolytes. Lithium bis(oxalato)borate

Table 1

Compositions of the studied electrolytes and their designations

Feature	Lithium salt									
	LiBOB		LiClO ₄		LiIm		LiBF ₄		LiTf	
Number of electrolyte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Salt concentration, m.f.	0.042	0.15	0.05	0.12	0.05	0.15	0.05	0.1	0.05	0.17
Solvate melting temperature, °C [16]	18	–29	10	–2,5	12	–23,6	12	–1	18	–22

— LiBOB was synthesized by the microwave method according to the procedure published in [15]. Before use, lithium perchlorate LiClO₄ (Sinbias, Ukraine) was recrystallized and dried in vacuum at a temperature of 160-170 °C for at least 14 hours. DMSO (99.7%, Sigma-Aldrich) was additionally dried over molecular sieves. To obtain solutions of electrolytes, a solution of PVDF in DMSO was initially prepared. The PVDF granules were dissolved in DMSO at a temperature of 70 °C until a clear solution was obtained. Then, the calculated amount of lithium salt was added to the resulting solution, and to speed up dissolution, the resulting mixture was heated for 10-15 minutes. The compositions of the solutions are given in table 1 (salt concentration is given in mole fractions (m.f.) and is calculated on a mixture of DMSO-PVDF). Electrolytes and cells for electrochemical studies were prepared and assembled in a dry glove box. The electrolyte conductivity was determined by the conductometric method using the impedance spectra obtained in the frequency range 10⁶–10³ Hz using the Z – 2000 impedance meter (Elins, Russia) and was calculated by the equation $k = l/RS$, l –

the distance between the electrodes, cm; R – the resistance determined using the impedance spectra, Ω ; S – the area of the electrodes, cm². To determine the conductivity, two-electrode Teflon cells with X18H10T stainless steel electrodes with a surface area – 2 cm² and fixed distance between them of 0.4 cm were used.

The change of the resistance at the lithium metal-electrolyte interface, depending on the electrolyte composition and storage time, was determined using impedance spectra obtained in the frequency range 10^{–1}÷10⁵ Hz at an applied voltage of 20 mV and a temperature of 25±0.5 °C using a Z–2000 impedance meter (Elins, Russia). The range of electrolytes potentials of electrochemical stability was determined by voltammograms using a P-30 potentiostat (Elins, Russia) in a three-electrode cell with a platinum or steel working electrode, a lithium auxiliary electrode and a reference electrode. DMSO belongs to the class of highly polar organic solvents, which allows one to obtain its solutions with a high concentration of lithium salts [11, 14, 17]. According to the phase diagrams presented in [16], the melting points (T_m) of solvates with a salt concentration of up to

0.05 m. f. are in the range from 10 to 18 °C (Table 1). For more concentrated solutions corresponding to the eutectic point, T_m this temperature is much lower and, depending on the anion of the lithium salt, is in the range $-29 - 0$ °C. Based on this, for both salt concentrations selected for work, the crystallization temperature of the solution is below room temperature, which allows them to be in liquid conditions at room temperature.

The temperature dependences of the conductivity constructed in the Arrhenius coordinates are mainly linear, Fig. 1. Slight deviations in the tilt angles are observed depending on the concentration and nature of the anion of the lithium salt. The presence of PVDF in the electrolyte, although it leads to a significant change in the viscosity of solutions, which is observed visually, does not change the linear nature of the obtained polytherms. In the table 2 the values of the conductivity of DMSO - PVDF- LiAn solutions at a temperature of 25 °C are given for comparison. In accordance with the presented data, an increase in the conductivity of electrolytes with a lithium salt concentration ≤ 0.05 m.f. occurs in the following row: $\text{LiBOB} < \text{LiIm} < \text{LiTf} < \text{LiClO}_4 < \text{LiBF}_4$.

For solutions with salt concentration ≥ 0.1 m.f., the conductivity changes in a slightly different order: $\text{LiTf} < \text{LiBOB} < \text{LiIm} < \text{LiClO}_4 < \text{LiBF}_4$. This agrees well with a similar series characterizing the change in the degree of dissociation of lithium salts [18, 19]. An exception is DMSO-PVDF- LiBF_4 solutions, for which was obtained an abnormally high level of conductivity. For most salts, the conductivity in less concentrated solutions is higher than in concentrated ones. This is due to changes in the struc-

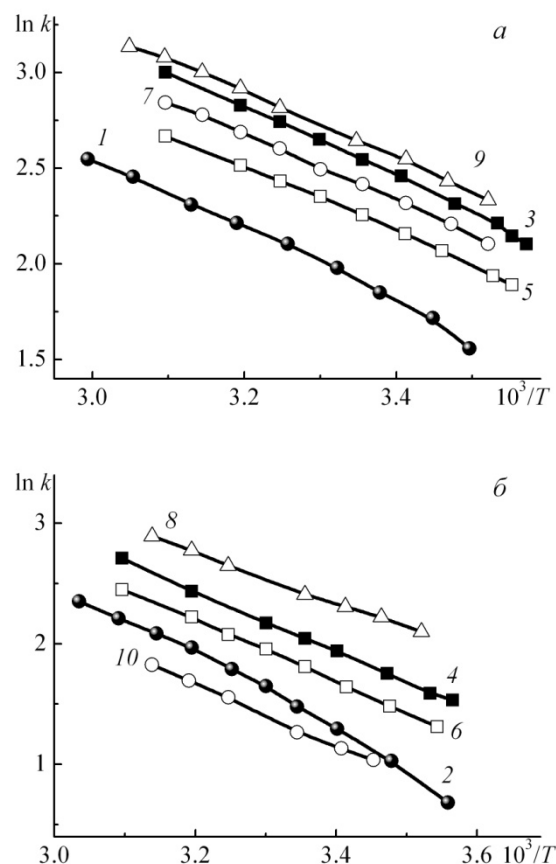


Fig.1 Polytherms of the DMSO-PVDF-LiAn solutions conductivity with lithium salt concentration ≤ 0.05 m.f. (a) and ≥ 0.1 m.f (b). The numbers on the curves correspond to the electrolyte number in the Table 1.

ture of the solvate because of increase in the degree of ordering of the solution due to the solvation of ions by solvent molecules.

The conductivity activation energy (E_{act}) was calculated graphically, based on the slope of the straight line constructed in Arrhenius coordinates ($\ln k - 1/T$), where $E_{act} = \text{tg } \alpha \cdot (-R)$. In accordance to Arrhenius equation, the activation energy values calculated on the basis of the linear sections of the $\ln k - 1/T$ curves. Results are presented in Table 3.

Table 2
The conductivity of gel electrolytes at 25 °C

Lithium salt	Concentration, m.f.	Conductivity, mS/cm	Concentration, m.f.	Conductivity, mS/cm
LiBOB	0.042	6.7	0.15	4.2
LiClO ₄	0.05	12.7	0.12	7.7
LiIm	0.05	9.5	0.15	6.1
LiBF ₄	0.05	13.7	0.1	11.1
LiTf	0.05	11.2	0.17	3.4

For comparison, the activation energies calculated by the authors of [16] for DMSO-LiAn solutions are presented. The obtained results show that the nature of the anion of lithium salt does not significantly affect the value of E_{act} and its order, which indicates a fairly fast ion transfer [20].

A slight increasing of the E_{act} value was observed in gel electrolytes and has been not significant after comparing with liquid DMSO-LiAn solutions. In accordance with the Stokes equation, such effect can be explained by an increase of the solutions viscosity with PVDF. However, according to experimental data, an increase of the solutions viscosity with increasing of PVDF content does not change the mechanism of the

conductivity process. This process depends on the salt concentration increasing. In this case E_{act} also increases. Such behavior may connect with the increase of the solutions crystallinity.

The interaction of the lithium metal with electrolyte components is very important for current sources with a lithium anode. As a result of the interaction of lithium with electrolyte components, a solid electrolyte film (SEF) is formed on its surface, the nature and composition of which is determined by the salt concentration, the nature of its anion, and the composition of the solvents. In order to determine the effect of the gel electrolyte composition on the resistance of the SEF formed on the surface of the lithium electrode and its change during storage, the electrochemical impedance spectra of Li|electrolyte|Li cells were recorded and analyzed.

The impedance spectra plotted in the Nyquist coordinates are shown in Fig. 2. They have a semicircle characteristic of such curves, the radius of which depends on the electrolyte composition. Such characteristic is mainly associated with the formation of a film on the surface of a lithium electrode.

Table 3
The conductivity activation energy of the studied electrolytes

Lithium salt	Concentration, m.f.	E_{act} , kJ/mol		Concentration, m.f.	E_{act} , kJ/mol	
		DMSO-PVDF	DMSO [16]		DMSO-PVDF	DMSO [16]
LiBOB	0.042	15.3	13.7	0.15	19.6	23.8
LiClO ₄	0.05	15.4	12.6	0.12	20.6	16.8
LiIm	0.05	14.0	13.4	0.15	20.0	17.5
LiBF ₄	0.05	14.2	13.0	0.1	16.9	13.5
LiTf	0.05	14.3	13.7	0.17	20.3	19.4

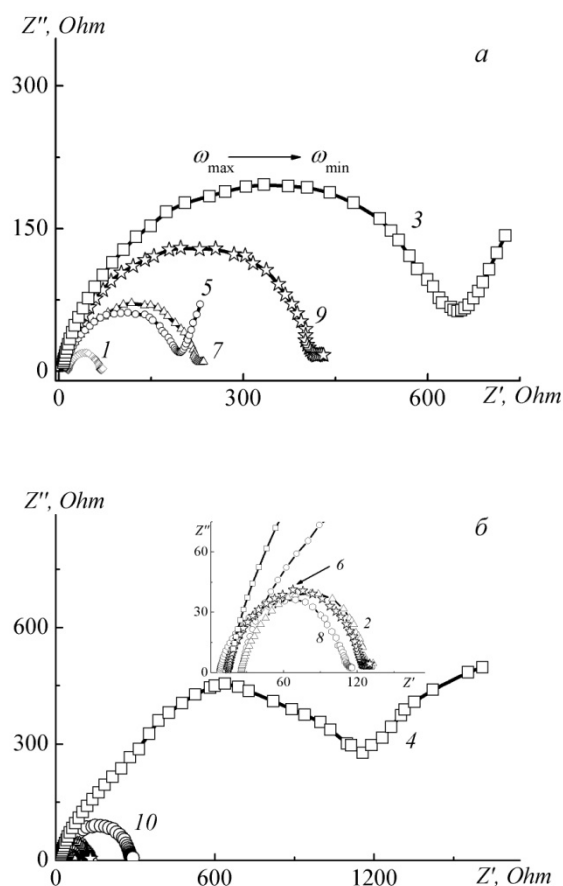


Fig.2 Impedance spectra of the Li | electrolyte | Li cell after 5 hours of storage at a temperature of $25 \pm 0.5^\circ \text{C}$ for electrolytes with a salt concentration of ≤ 0.05 m.f. (a) and ≥ 0.1 m.f. (b). The numbers on the curves correspond to the electrolyte number in the Table 1.

The structure of the film formed on the surface of the lithium electrode is quite complex and consists of both lithium inorganic compounds, which formed its dense part, and organic compounds, which formed a loose layer, consisting mainly of the products of the lithium interaction with solvent. The sum of the resistances of the dense and loose parts of the films corresponds to the total resistance.

In electrolytes with salt concentration ≤ 0.05 m.f., the resistance measured at the maximum frequency in the Li-Li electrode system after 5 hours of exposure changes in such order: $\text{LiBF}_4 < \text{LiTf} < \text{LiClO}_4 < \text{LiIm} < \text{LiBOB}$. With the exception of LiClO_4 , the presented series is in accordance with a series of the electrolytes conductivity changes. Thus, in the high-frequency region, the resistance in the Li-Li system is depended mainly by the conductivity of the gel electrolyte. This corresponds to generally accepted ideas about the formation of resistance in this frequency range. At the same time, the resistance of the SEF in the low-frequency region (1 Hz) changes in a slightly different order $\text{LiBOB} < \text{LiIm} < \text{LiBF}_4 < \text{LiTf} < \text{LiClO}_4$, and differs from changes in the conductivity of electrolytes. Such a mismatch may be due to the contribution of the SEF resistance the formation of which is affected by the electrolyte composition. In electrolytes with a salt concentration ≥ 0.1 m.f., under similar conditions, the SEF resistance in the high-frequency range changes in the order $\text{LiBF}_4 < \text{LiIm} < \text{LiClO}_4 < \text{LiBOB} < \text{LiTf}$. And also, with the exception of LiClO_4 , corresponds to the order of the conductivity of electrolytes changing. At low frequencies, this resistance has another order $\text{LiBOB} \approx \text{LiIm} \approx \text{LiBF}_4 < \text{LiTf} < \text{LiClO}_4$. The presented sequences of changes in the film resistance depending on the composition of the electrolyte are stored during storage, despite the fact that the film thickness and its composition, as well as the concentration of charge carriers, can vary.

The dynamics of the resistance changing Z' taken at a frequency of 1 Hz, depending on the storage time of the Li-Li electrode

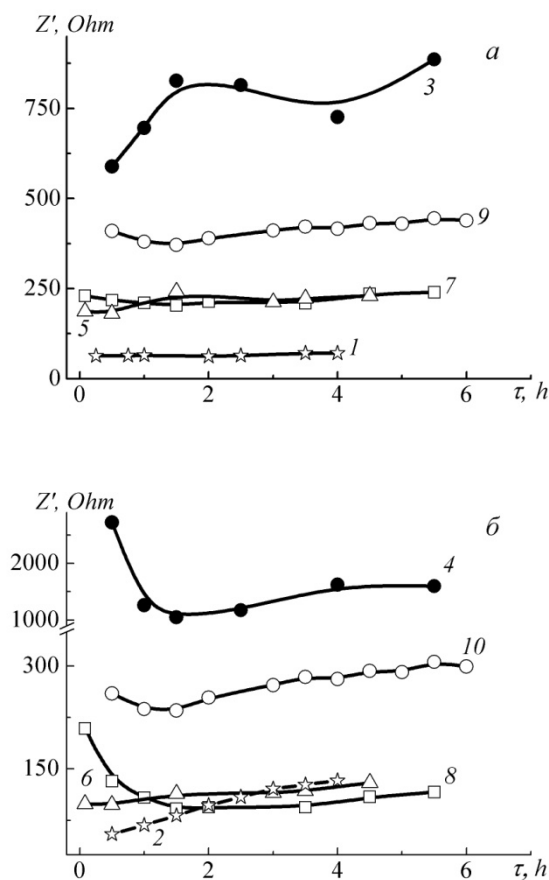
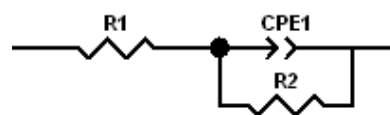


Fig.3. Dynamics of the resistance Z' change at a frequency of 1 Hz in the Li | electrolyte | Li cell depending on the storage time τ for electrolytes with salt concentration ≤ 0.05 m.f. (a) and ≥ 0.1 m.f. (b). The numbers on the curves correspond to the electrolyte number in the Table 1.

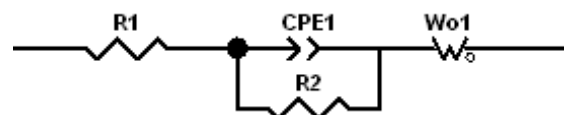
couple for various electrolytes, is shown in.

In accordance to the experimental data, a constant change in the resistance value is observed, which is correlated with the films thickness and a change in its structure. In the initial period of time, after the assembly of the cells, the resistance on the axis Z' decreases, but after passing a certain minimum begins to increase. This behavior is explained by the dissolution of the primary sur-

face film formed upon contact of lithium with the environment, and the formation of a new film resulting from the interaction of lithium with an electrolyte. The chemical composition of the SEF is quite complex and depends on the composition of the electrolyte, which also affects its thickness, specific ionic and electronic conductivity. The data given in fig. 2 and 3 reflect the general picture of changes, which include changes in the current lead - lithium contact, the lithium-electrolyte interface, as well as in the electrolyte composition, and do not reflect changes in the dynamics of SEF formation. Model of the equivalent circuits 1 and 2, constructed from impedance spectra.



Scheme 1. Model equivalent circuit for electrolytes 1, 2, 6, 7, 8, 9



Scheme 2. Model equivalent circuit for electrolytes 3, 4 and 5

(Scheme 1, 2), demonstrate that in all electrolytes, contact with lithium leads to the formation of capacitive elements formed as a result of changes in ionic conductivity at the lithium electrode-electrolyte interface. This coincides with the general laws of charge transfer in SEFs formed on lithium in electrolytes of different compositions [24]. Only a perfectly polarized electrode can have an ideal impedance of the capacitance of a double electric layer (DEL), which is observed on geometrically and atomically homogeneous electrodes (liquid mercury or

monocrystals) [25]. In all other cases, on polycrystalline, including smooth solid electrodes, the impedance is not purely capacitive, because such surfaces contain several layers that are frequency-dependent in nature. To distinguish it from an ideal capacitance, such capacitance is called “frequency dispersion of capacitance”. For a simple description of the dispersion, the phase boundary is often approximated by a constant phase element (CPE), in other words, the capacitance C (frequency-dependent) is the frequency power function, ω , that is, $C(\omega) \propto (i\omega)^{-\alpha-1}$, where i - imaginary unit. In the theory of impedance, such capacitances are modeled by a shunted CPE element with a standard deviation not exceeding 7 [21].

For electrolytes containing LiClO_4 and an electrolyte with LiIm at a salt concentration of 0.05 m.f., an additional element appears in equivalent circuits - open Warburg (W_o), which characterizes the presence of semi-infinite diffusion. The reason for this may be the imperfection of the SEF formed on the surface of the lithium electrode [22], which can consist, for example, in the high porosity of the SEF, which facilitates the transfer of lithium ions, or in the presence of corrosion processes. Thus, electrolytes 3, 4 and 5 are modeled by circuit 2 with a standard deviation not exceeding 0.005.

For equivalent circuits containing an element of the CPE constant phase, an analysis was proposed in [23] using such parameter as the dispersion of the capacitance $C_{\min}$, which can be considered as an indicator of the imperfection of films formed on metal surfaces. The calculation of $C_{\min}$ was carried out using Bode diagrams according to equation 1:

$$C_{\min} = \frac{1}{3R_{\max}\omega_{\max}^{2-\gamma}} \quad (1)$$

The $R_{\max}$ and $\omega_{\max}$ are the resistance and frequency corresponding to the maximum of the semicircle, and the value of the exponent γ is determined by the slope of the impedance spectrum in the high-frequency region of the Nyquist diagram. The calculation of the maximum values of the differential capacitance $C_{\max}$ was carried out according to the Nyquist diagrams for different storage time ranges in accordance with equation 2:

$$C_{\max} = 3R_{\max}\omega_{\max} \quad (2)$$

After calculation this parameters the contour diagrams were built in 3-D coordinates (capacitance, capacity dispersion, frequency) (Fig.4). As result we received EIS images, which demonstrate a charges change of the lithium electrode surface in time. Using of the such was approaches based on the theory of transient processes and the Kirchhoff's laws for an electric circuit containing reactive elements. They were used to obtain some S-plane described by Duhamel integrals [26] and to apply a graphical method in the following time intervals: $0 < t < t_1$, $t_1 < t < t_2$ и $t > t_2$ [27]. In this case, the graph is presented in the form of a triple diagram of the dependence of the rate of change of capacitance C in a certain time interval Δt , which is proportional to the capacitance at the beginning of the time interval superimposed on the variation curve of the capacitance as a function of frequency. Taking into account that the dispersion of the capacitance reflects surface disorder arising due to the unevenness of atomic scales and energy inhomogeneities at the electrode – electrolyte interface [25- 29], this approach can be

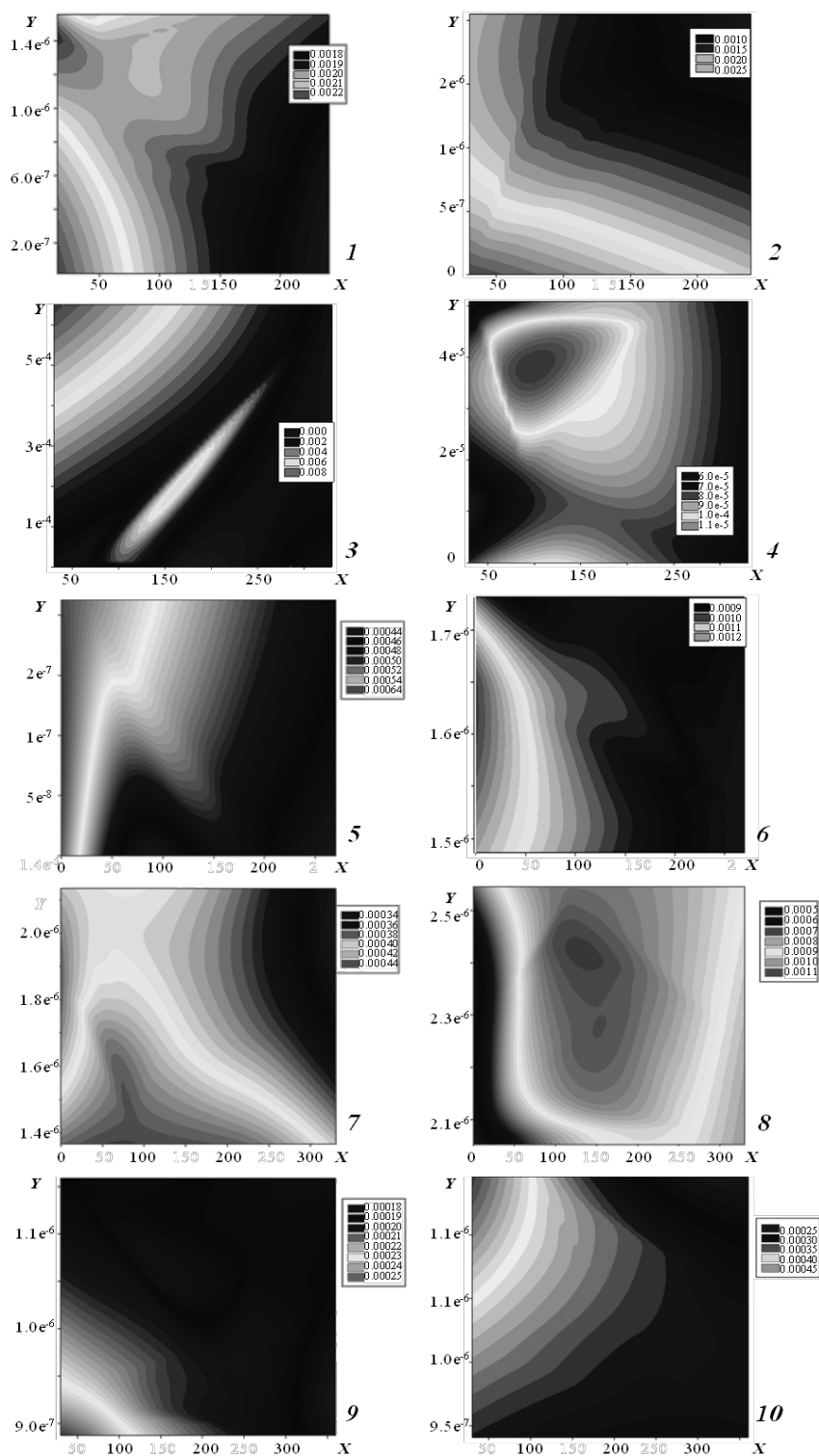


Fig.4. EIS images of the changes of the lithium surface in the electrolytes depending on the storage time. The numbers in the diagrams correspond to the electrolyte number in the Table. 1

used as an integral characteristic of the degree of surface inhomogeneity in time. Thus, the switching of the rate of change of capacitance and the dispersion of the capacitance in the studied time interval can be considered as an integral picture of the changes in the SEF formed on the surface of the lithium electrode depending on the composition of the electrolytes, which is reflected in the EIS images (Fig.4). The X axis indicates the storage time, min, the Y axis shows the change in capacity over time calculated according to equation 2, and the Z axis represents the projection of the capacity dispersion $C_{\min}$ onto the $X - Y$ plane. The intensity of light tones corresponds to the maximum dispersion of the capacitance (charge) and can characterize the imperfection of the forming surface films.

The presented EIS images show a significant difference in the surface structure of the lithium electrode, depending on the storage time and electrolyte composition. In most electrolytes, with an increase in the duration of their contact with lithium depending on the storage time, a maximum of the dispersion of the capacitance is observed, depending on the composition of the electrolyte. After this, the formation of a more stable film is observed. The period of film formation is characterized by the presence of extrema, indicated in light diagrams by a light tone, which indicate the existence of a disordered SEF structure on the lithium surface. The presence of these extremes, as a rule, is observed in a relatively short period of time, which corresponds to the accepted ideas about the rapid formation of the disordered structure of the SEF [24]. An exception is electrolytes 3, 4, and 8, that is, elec-

trolites based on lithium perchlorate and fluoroborate, where the SEF disorder persists throughout the entire measurement time and may be due to corrosion processes, which is known for solutions with lithium perchlorate in DMSO [28]. With an increase in the contact time of lithium with an electrolyte, the degree of film ordering increases. This is characterized by a transition from light tones in the contour diagrams to darker ones. Thus, from the point of view of the structure of the electrode – electrolyte interface, electrolyte systems based on LiBF_4 and LiClO_4 salts can lead to an increase in internal resistance and, in the presence of corrosion processes, to decomposition of the electrolyte, which are undesirable effects that significantly affect the characteristics of current sources. An electrolyte based on LiBOB, at its high concentration, is also characterized by a rather long period of SEF formation, and from this point of view, its dilute solutions have advantages. In all other electrolytes, SEF is formed within $\sim 100\text{--}200$ min.

The efficiency of using electrolytes based on DMSO – PVDF gels in oxygen oxidation-reduction reactions was studied using voltammograms obtained on steel and platinum electrodes in the voltage range 1.8–4.6 V. The choice of electrode materials was based on differences in the catalytic properties of these metals in oxygen oxidation-reduction reactions. The obtained voltammograms are presented in Fig. 5. According to published data [13], the peak on the cathode branch of the curve obtained on the platinum electrode in the potential region close to 2.5 V (curve 1) can be attributed to the process associated with oxygen reduc-

tion. In the voltammogram obtained using a steel electrode, a similar peak is absent, since steel is not a catalyst in the processes of oxygen oxidation-reduction. The increase in current at voltages above 4.5 V on the steel electrode is explained by the decomposition of the electrolyte.

CONCLUSIONS. The study results of the conductivity of gel polymer electrolytes showed that the systems based on DMSO-PVDF solutions with lithium salts LiBOB, LiClO₄, LiIm, LiBF₄, LiTf are characterized by conductivity close to similar electrolytes, including lithium salt and DMSO. The conductivity activation energy calculated on the basis of the Arrhenius equation is 14–15.4 KJ/Mol for electrolytes with salt concentration ≤ 0.05 m.f., and 16.9–20.6 KJ/Mol for electrolytes with salt concentration ≥ 0.1 m.f. The obtained values of E_{act} indicate a fairly rapid transfer of ions, which in more concentrated solutions is inhibited by an increase in their crystallinity. A slight increase in E_{act} for gel electrolytes in comparison with DMSO-LiAn liquid solutions is not significant, and an increase in the viscosity of solutions due to PVDF does not change the mechanism of the conductivity process. The analysis of model equivalent circuits of the studied electrolytes did not establish significant differences in their structure, all electrolytes are prone to the formation of capacitive elements, which are formed as a result of changes in ionic conductivity at the lithium electrode-electrolyte interface. The changes on the surface of the lithium electrode have been recorded using EIS images based on capacitive elements and their frequency changing. The presence of diffusion in the LiClO₄ solution and LiIm

solution with a salt concentration of 0.05 m.f. was fixed by equivalent circuits of EIS spectra and by EIS images.

We are grateful to National Academy of Sciences of Ukraine for financial support of the project 011U000858.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ І ПРИРОДИ СОЛІ ЛІТІЮ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕЛЕВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДМСО-ПВДФ-LiAn

О. І. Мілованова, Н. І. Глоба*, К. Д. Першина, Ю. В. Шматок,

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, вул. Академіка вернадського, 38а, Київ, 03680, Україна
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, пр.. Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна*

*e-mail: gnl-n@ukr.net

В роботі приведені результати дослідження електролітів на основі розчинів гелів ДМСО-ПВДФ-сіль літію з концентраціями до 0,05 м. д. і вище 0,1 м. д. показано, що провідність електролітів є близькою до провідності розчинів солей літію в чистому ДМСО і підпорядковується рівнянню Арреніуса в досліджуваному інтервалі температур і концентрацій. Розраховані значення енергії активації для електролітів з концентрацією солі до 0,05 м. д. становлять 14-15,4 кДж/моль, а для електролітів з концентрацією солі вище 0,1 м. д. – 16,9-20,6 кДж/моль, що свідчить про достатньо швидкий перенос іонів, який у більш концентрованих розчинах гальмується збільшенням ступеню їх кристалічності. Аналіз модельних еквівалентних схем, отриманих в системі Li-Li, показав схильність електролітів до утворення ємнісних елементів, які формуються в результаті зміни йонної провідності на границі розділу лігівий електрод-електроліт. Для розчинів LiClO₄ та LiIm з

концентрацією солі 0,05 м. д. в еквівалентних схемах з'являється додатковий елемент W_0 (відкритий Варбург), який характеризує напівбескінечне дифузію, яка пов'язана з недосконалістю плівки, що утворюється на поверхні електроду. Присутність дифузії додатково підтверджена контурними діаграмами ємності та дисперсії ємності в широкому частотному діапазоні.

К л ю ч о в і с л о в а: полімерний електроліт, провідність, границя розділу літій-електроліт, енергія активації провідності, модельна схема.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПРИРОДЫ СОЛИ ЛИТИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДМСО-ПВДФ-LiAn

О. И. Мілованова, Н. И. Глоба*, К. Д. Першина, Ю. В. Шматок

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, ул. Академика Вернадского, 38а, Киев, 03680, Украина

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, пр. Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

*e-mail: gnl-n@ukr.net

В работе приведенные результаты исследования электролитов на основе растворов гелей ДМСО-ПВДФ-соль лития с концентрациями до 0,05 м. д. и выше 0,1 м. д. Показано, что проводимость электролитов является близкой к проводимости растворов солей лития в чистом ДМСО и подчиняется уравнению Аррениуса в исследуемом интервале температур и концентраций. Рассчитанные значения энергии активации для электролитов с концентрацией соли до 0,05 м. д. представляют 14-15,4 кДж/моль, а для электроли-

тов с концентрацией соли выше 0,1 м. д. - 16,9-20,6 кДж/моль, что свидетельствует о достаточно быстром переносе ионов, который в более концентрированных растворах тормозится увеличением степени их кристалличности. Анализ модельных эквивалентных схем, полученных в системе Li - Li, показал склонность электролитов к образованию элементов емкости, которые формируются в результате изменения ионной проводимости на границе раздела литиевый электрод-электролит. Для растворов LiClO₄ и LiIm с концентрацией соли 0,05 м. д. в эквивалентных схемах появляется дополнительный элемент W_0 (открытый Варбург), который описывает полу бесконечную диффузию, связанную с несовершенством пленки, образующейся на поверхности электрода. Присутствие диффузии дополнительно подтверждено контурными диаграммами емкости и дисперсии емкости в широком частотном диапазоне.

К л ю ч е в ы е с л о в а: полимерный электролит, проводимость, граница раздела литий-электролит, энергия активации проводимости, модельная схема.

REFERENCES

1. Kowalczyk I., Read J., Salomon M. Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities. *Pure Appl. Chem.* 2007. **79** (5): 851.
2. Kraytsberg A., Ein-Eli Y. Review on Li-air batteries—Opportunities, limitations and perspective. *J. Power Sources.* 2011. **196** (3): 886.
3. Abraham K.M., Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *J. Electrochem. Soc.* 1996. **143** (1): 1.
4. Ogasawara T., Débart A., Holzapfel M., Novák P., Bruce P.G. Rechargeable Li₂O₂

- Electrode for Lithium Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. **128** (4) 1390.
5. Li F., Zhang T., Zhou H. Challenges of non-aqueous Li–O₂ batteries: electrolytes, catalysts, and anodes. *Energy Environ. Sci.* 2013. **6** (4): 1125.
6. Zhang D., Li R., Huang T., Yu A. Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries. *J. Power Sources.* 2010. **195** (4): 1202.
7. Abraham K.M., Jiang Z., Carroll B. Highly conductive PEO-like polymer electrolytes. *Chem. Mater.* 1997. **9** (9): 1978.
8. Mohamed S.N., Johari N.A., Ali A.M.M., Harun M.K., Yahya M.Z.A. Electrochemical studies on epoxidised natural rubber-based gel polymer electrolytes for lithium–air cells. *J. Power Sources.* 2008. **183** (1): 351.
9. Richardson P.M., Voice A.M., Ward I.M. Two distinct lithium diffusive species for polymer gel electrolytes containing LiBF₄, propylene carbonate (PC) and PVDF. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2014. **39** (6): 2904.
10. Li G., Li Z., Zhang P., Zhang H., Wu Y. Research on a gel polymer electrolyte for Li-ion batteries. *Pure Appl. Chem.* 2008. **80** (11): 2553.
11. Pang C., Ding F., Sun W., Liu J., Hao M., Wang Y., Liu X., Xu Q. A novel dimethyl sulfoxide/1,3-dioxolane based electrolyte for lithium/carbon fluorides batteries with a high discharge voltage plateau. *Electrochim. Acta.* 2015. **174**: 230.
12. Jung Y., Kim S., Kim B.S., Han D.H., Park S.M., Kwak J. Effect of organic solvents and electrode materials on electrochemical reduction of sulfur. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. **3** (5): 566.
13. Mozhzhukhina N., Méndez De Leo L.P., Calvo E.J. Infrared spectroscopy studies on stability of dimethyl sulfoxide for application in a Li–air battery. *J. Phys. Chem. C.* 2013. **117** (36): 18375.
14. Morita M., Tachihara F., Matsuda Y. Dimethyl sulfoxide-based electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta.* 1987. **32** (2): 299.
15. Patent UA Diamant V.A., Globa. N.I., Potapenko A.V., Prisyazhnyi V.D. Synthesis of lithium bis(oxalato)borate. 2010.
16. Kirillov S.A., Gorobets M.I., Tretyakov D.O., Ataev M.B., Gafurov M.M. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *J. Mol. Liq.* 2015. **205**: 78.
17. Dimethyl Sulfoxide. Physical properties / Gaylord Chemical Company, L.L.C. – Bulletin 101, June 2014. <http://www.gaylordchemical.com/wp-content/uploads/2015/09/GC-Literature-101B-REV.pdf>.
18. Henderson W.A. Crystallization kinetics of glyme–LiX and PEO–LiX polymer electrolytes. *Macromolecules.* 2007. **40** (14): 4963.
19. Henderson W.A. Glyme–lithium salt phase behavior. *J. Phys. Chem. B.* 2006. **110** (26): 13177.
20. Abe T., Fukuda H., Iriyama Y., Ogumi Z. Solvated Li-Ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151** (8): A1120.
21. Abouzari M.S., Berkemeier F., Schmitz G., Wilmer D. On the physical interpretation of constant phase elements. *Solid State Ion.* 2009. **180** (14–16): 922.

22. Song J., Bazant M.Z. Effects of Nanoparticle Geometry and Size Distribution on Diffusion Impedance of Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2013. **160** (1): A15.
23. Hirschorn B., Orazem M.E., Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim. Acta.* 2010. **55** (21): 6218.
24. Churikov A.V. Ion transport mechanism in solid electrolyte films on lithium. *Tech. Phys.* 2005 **50** (11): 1490.
25. Kerner Z., Pajkossy T. On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes. *Electrochim. Acta.* 2000. **46** (2–3): 207.
26. Ushakov P.A., Sorokin A.P. Analysis of the application of the generalized Duhamel integral for calculating the temperature field of reactor fuel elements. *High Temp.* 1978. **16** (4): 672. [in Russian].
27. Ulyanov S.A. *Electromagnetic transition processes in electrical systems.* (Moscow: Energiya, 1970). [in Russian].
28. Riabokin, O., Boichuk, O., Pershina, K. Assessment of mechanical damages in the primary Zn-MnO₂ batteries by electrochemical impedance spectroscopy. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2019. **85**(8): 59.
29. Riabokin O.L., Boichuk A.V., Pershina K.D. Control of the State of Primary Alkaline Zn-MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2018. **54**(6): 614.

Надійшла 09.11.2019

Л. Я. Штейнберг*

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНОВ С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ПОЛИБУТОКСИТИНАТАМИ

Научно-техническое учреждение «Институт химической технологии и промышленной экологии», пл. Химиков, 3, Рубежное, Луганская обл., 93009, Украина

* e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

Каталитическое получение бензанилида взаимодействием бензойной кислоты с анилином — важный модельный процесс прямого каталитического амидирования, интенсивно развиваемый в последнее время в области концепции «зеленой химии». Его изучение является актуальной научной и практической задачей. В данной работе исследовано влияние заместителей в ядре анилина на катализ полибутоксититанатами ацилирования замещенных анилинов бензойной кислотой. Константы скорости этой реакции второго порядка (первый по замещенному анилину и бензойной кислоте; кипящий *орто*-ксилол, 145 °С, ток азота) хорошо коррелируются по уравнению Гам-мета тремя отрезками прямых для отдельных групп заместителей с $\rho = -0.86$ (электронодоноры), 1.12 (слабые электроноакцепторы) и -2.83 (сильные электроноакцепторы). Для объяснения такой зависимости предложен вариант механизма каталитического амидирования, учитывающий формирование в первые минуты реакции буютоксибензоатов титана — истинного катализатора процесса; координационный (поляризация карбонильной связи при взаимодействии с атомом титана катализатора) и кислотный (поляризация карбонильной связи при взаимодействии с комплексом образующегося замещенного бензанилида с буютоксибензоатами титана) маршруты катализа.

Ингибирование каталитической реакции связано с наличием в массе воды, относительного избытка бензойной кислоты и возможной амидо-имидной таутомерией замещенных бензанилидов, сопровождающейся взаимодействием имидной формы последних с буютоксибензоатами титана, что не приводит к маршруту кислотного катализа.

Константы скорости каталитического ацилирования бензойной кислотой замещенных анилинов, содержащих электронодонорные заместители, в воздушной атмосфере коррелируются по уравнению Гаммета отрезком прямой с $\rho = 0.99$, что связано с преобладающим влиянием процессов окисления аминов. На каталитическое ацилирование в сопоставимых условиях замещенных анилинов, содержащих электроноакцепторные заместители, процессы окисления за счет кислорода воздуха влияют мало.

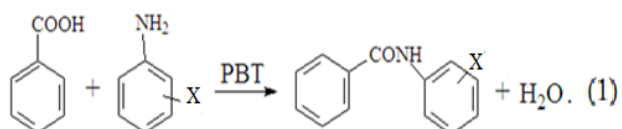
К л ю ч е в ы е с л о в а: полибутоксититанаты, кинетика, константа скорости реакции, бензойная кислота, замещенные анилины, замещенные бензанилиды, уравнение Гам-мета, катализ.

ВВЕДЕНИЕ. Амиды ароматических карбоновых кислот широко применяются в качестве основы пестицидов, медицинских препаратов, красителей, термостойких полимеров [1, 2]. Их получение прямым взаимодействием ароматических карбоновых кислот с ароматическими аминами протекает с относительно низким выходом, а использование в этих процессах хлорсодержащих конденсирующих агентов сопровождается образованием большого количества отходов [3]. Поэтому изучение прямого каталитического ацилирования ароматических аминов ароматическими карбоновыми кислотами является важной научной и практической задачей.

Ранее исследована возможность синтеза замещенных бензанилидов взаимодействием замещенных анилинов с бензойной кислотой в присутствии тетрабутоксититана (ТВТ) и продуктов его гидролиза — полибутоксититанатов (РВТ) [4].

В литературе фактически отсутствуют данные о реакционной способности замещенных анилинов при их взаимодействии с ароматическими карбоновыми кислотами.

Цель настоящей работы — изучение влияния заместителей в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами РВТ:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Бензойную кислоту, *орто*-ксилол, замещенные анилины AnX ($\text{X} = \text{H}, 2\text{-CH}_3, 3\text{-CH}_3, 4\text{-CH}_3, 3\text{-OCH}_3, 4\text{-OCH}_3, 4\text{-NH}_2, 3\text{-F}, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}, 3\text{-Br}, 4\text{-Br}, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$) очищали и использовали, как описано в работе [4]. Таким

же образом обращались с замещенными анилинами AnX ($\text{X} = 2,5\text{-Cl}_2, 3\text{-Cl}, 4\text{-OCH}_2\text{CH}_3, 2\text{-OCH}_3, 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$), которые были получены от компаний Sigma-Aldrich и Acros Organics. Чистоту аминов оценивали методом ГЖХ с помощью хроматографа ЛХМ-8МД, как указано в работе [4].

Замещенные анилиды бензойной кислоты BaX ($\text{X} = 4\text{-OCH}_2\text{CH}_3, 2\text{-OCH}_3, 3\text{-Cl}, 2,5\text{-Cl}_2, 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) синтезировали и выделяли по методике, приведенной в работе [4]. Чистоту анилидов контролировали по температуре плавления, сравнивая с литературными данными, методами тонкослойной хроматографии (ТСХ), ИК- и ПМР-спектроскопии, а также элементным анализом.

Образец РВТ готовили предварительным гидролизом ТВТ в виде *орто*-ксилольного раствора во влажной камере [5]. Полученный раствор катализатора парафинировали в колбах объемом 50 мл и применяли в течение не более двух–трех недель, периодически проверяя активность катализатора в тестовой реакции бензойной кислоты с анилином по выходу бензанилида за 1 час в сопоставимых условиях. При изменении каталитической активности РВТ (выход бензанилида отличался более чем на 3 % за 1 час) начинали работать со следующей колбой с *орто*-ксилольным раствором катализатора. Поскольку состав полученных РВТ точно не известен, их применяли в той же массовой концентрации, что и ТВТ.

Получение замещенных бензанилидов. В колбу, снабженную насадкой Дина-Старка заполненной *орто*-ксилолом, обратным холодильником загружали 16.4 ммоль замещенного анилина, 1.0 г (8.2 ммоль) бензойной кислоты, 40 см³ *орто*-ксилола, помещали колбу в глицериновую баню, продували пространство в колбе над массой в

течение 10–15 мин слабым током азота, который оставался постоянным в течение всего времени протекания реакции. Затем нагревали массу до 30–35 °С до полного растворения исходных веществ, добавляли 0.056 г PBT (0.164 ммоль в пересчете на TBT) и быстро, в течение 2–4 мин, нагревали массу до кипения при 145 °С, выдерживали определенное время, отгоняя азеотроп вода–*орто*-ксилол.

Интенсивность и равномерность кипения реакционной массы контролировали, поддерживая температуру теплоносителя (глицерина) в бане на уровне 159.0 °С в пределах до 0.1 °С, как указано в работе [6].

После окончания выдержки быстро охлаждали реакционную массу до комнатной температуры и проводили определение концентрации непрореагировавшей бензойной кислоты потенциометрическим неводным титрованием с помощью гидроокиси тетраэтиламмония на иономере ЭВ-74 по методике, описанной в работе [7]. В качестве рабочего электрода применяли стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, электрода сравнения — хлорсеребряный электрод. Точность измерений составляла ± 1.0 % абсолютных.

Ранее [8, 9] показано, что по этой методике удастся успешно оттитровывать отдельно в смеси бензойную кислоту и замещенные бензанилиды.

При проведении реакции в воздушной атмосфере исключали ток азота, а после окончания реакции выделяли и идентифицировали соответствующие замещенные бензанилиды как в работе [4]. Точность измерений составляла ± 2.5 % абсолютных.

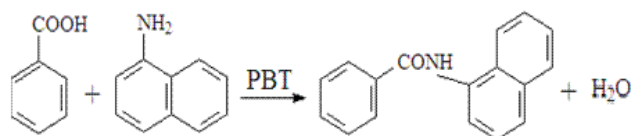
Спектры ЯМР¹H (анализ чистоты замещенных бензанилидов) регистрирова-

ли на спектрометре Varian MR-400 (400 МГц) в дейтерированном ДМСО или в CDCl₃ при 25 °С, в качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан. ИК-спектры записывали на приборе Specord UR-75 в таблетках KBr.

Анализ реакционных смесей методом ТСХ проводили с использованием пластин, покрытых силикагелем 60 F254 (Merck). Различные пятна визуализировали с помощью УФ-лампы (254 нм), в ряде случаев — с последующим проявлением с помощью перманганата калия или йода. Элюенты: циклогексан : этилацетат : метанол = 20:9:1 или *n*-гексан : этилацетат = 4:1 (объемные соотношения).

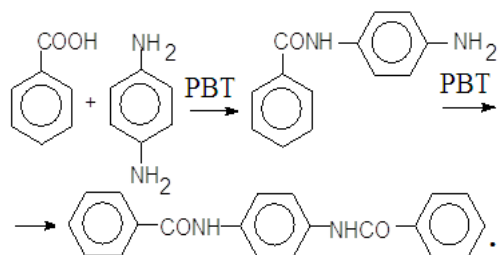
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для более полной оценки влияния заместителей дополнительно к BaX, полученным в работе [4], исследовали возможность синтеза ряда новых продуктов (уравнение (1)). Показано, что при кипячении в *орто*-ксилоле образуются следующие BaX (X, выход в %/время в ч, $T_{пл}$, °С, литературный источник): 2-ОСН₃, 97/3, 61–62, [10]; 3-Cl, 97/5, 114–116, [10]; 4-ОСН₂СН₃, 95/3, 172–173, [11]; 2,5-Cl₂, 72/8, 120–121, [12].

Кроме замещенных анилинов в реакцию с бензойной кислотой также вступает 1-нафтиламин (X = 2,3-С₄Н₄, 96/6, 157–158, [10]):



В реакционной массе фактически находятся только замещенные бензанилиды, которые выделены количественно, а их строение, кроме $T_{пл}$, подтверждено данными ЯМР¹H- и ИК-спектров, элементным анализом.

Исследована кинетика ацилирования замещенных анилинов бензойной кислотой в присутствии РВТ в инертной атмосфере, в токе азота, при постоянных начальных концентрациях исходных веществ и катализатора в отдельных сериях экспериментов. При проведении реакции парафенилендиамин ($X = 4\text{-NH}_2$) с бензойной кислотой, с учетом преимущественно протекающего моноацилирования до 4'-аминобензанилида и образования относительно малого количества дибензоилпарафенилендиамина [4], последней реакцией при расчетах пренебрегли:



Анаморфозы кинетических кривых ($k_{\text{набл}} \cdot t$) для всех БаХ вычислялись по формулам, представленным в работе [13]. Линейный характер анаморфоз в координатах ($k_{\text{набл}} \cdot t$) — t , при степени превращения бензойной кислоты не более 40–45 % (рис. 1) во всех случаях, свидетельствует о том, что этот процесс формально является реакцией второго порядка (первого по замещенному анилину и бензойной кислоте) [14].

По тангенсу угла наклона анаморфоз были рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакции ($k_{\text{набл}}$), выраженные через константы скорости каталитической ($k_{\text{кат}}$) и некаталитической ($k_{\text{некат}}$) реакций:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}, \quad (2)$$

Известно [15], что некаталитическое ацилирование замещенных анилинов бен-

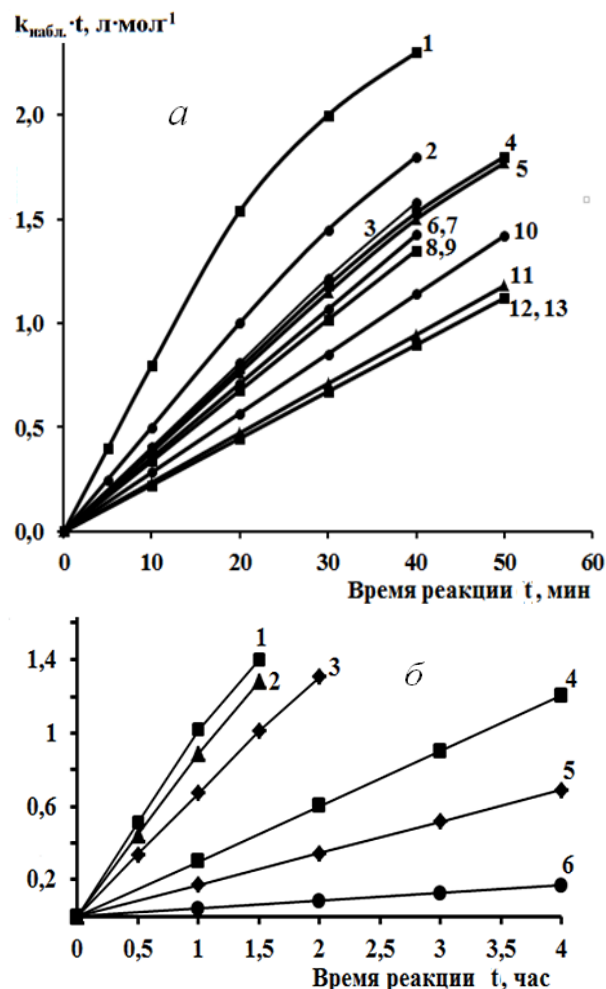


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}$ — замещенных бензанилидов ($[\text{PhCOOH}]_0 = 0.205$ моль/л; $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}]_0 = 0.41$ моль/л; $[\text{PBT}]_0 = 0.0041$ моль/л, где X: 1 — 4-NH₂; 2 — 2-OCH₃; 3 — 4-Cl; 4 — 4-OCH₃; 5 — 4-OC₂H₅; 6 — 4-Br; 7 — 3-OCH₃; 8 — 4-CH₃; 9 — 2-CH₃; 10 — 4-F; 11 — 3-CH₃; 12 — H; 13 — 3-CH₃ (а); 1 — 3-Cl; 2 — 3-Br; 3 — 2,3-С₄Н₄; 4 — 2,5-Cl₂; 5 — 3-NO₂; 6 — 4-NO₂ (б).

зойной кислотой при 160 °С (эта температура близка к температуре реакции в *орто*-ксилоле — 145 °С) протекает как реакция второго порядка: (первого по аминину и бензойной кислоте). Поэтому можно допустить, что некаталитическое амидиро-

вание в *орто*-ксилоле также является процессом второго порядка, и вычислить $k_{\text{некат}}$ исходя из формулы

$$W_{\text{некат}} = k_{\text{некат}} \cdot ([\text{АнХ}]_0 - [\text{БаХ}]_t) \cdot ([\text{БК}]_0 - [\text{БаХ}]_t), \quad (3)$$

где $[\text{БаХ}]_t$ — концентрация замещенного бензанилида (моль·л⁻¹) в момент времени t (ч); $[\text{АнХ}]_0$, $[\text{БК}]_0$ — начальные концентрации замещенного анилина и бензойной кислоты соответственно.

При этом $W_{\text{некат}}$ рассчитывали как среднюю скорость для выхода БаХ за 6 часов по формуле [14]:

$$W_{\text{некат}} = \frac{[\text{БаХ}]_t - [\text{БаХ}]_0}{t}, \quad (4)$$

где $[\text{БаХ}]_0$ — начальная концентрация, равная нулю.

Для всех аминов некаталитическая реакция протекает с выходом не более 0.5–1.5 % за 1 час. Поэтому рассчитанными с применением уравнений (3), (4) $k_{\text{некат}}$, ввиду их относительно малого значения, в уравнении (2), как и ранее для ацилирования анилина бензойной кислотой, можно пренебречь.

С целью оценки влияния заместителей X построены зависимости логарифмической константы скорости каталитической реакции от σ -констант (рис. 2) и логарифмических констант основности K_{bX} (рис. 3). Если брать значение последних в воде, то тут большое влияние играет гидратация заместителей X, что может приводить к искажению результатов [18]. Поэтому, для вычисления $\lg(K_{bX}/K_{bH})$ воспользовались данными по константам ассоциации АнХ с фенолом в малополярном четыреххлори-

стом углеводе [19]. Ранее, используя этот растворитель, нам удалось успешно проводить гидролиз ТБТ и изучать его протекание с помощью метода ПМР-спектроскопии [5].

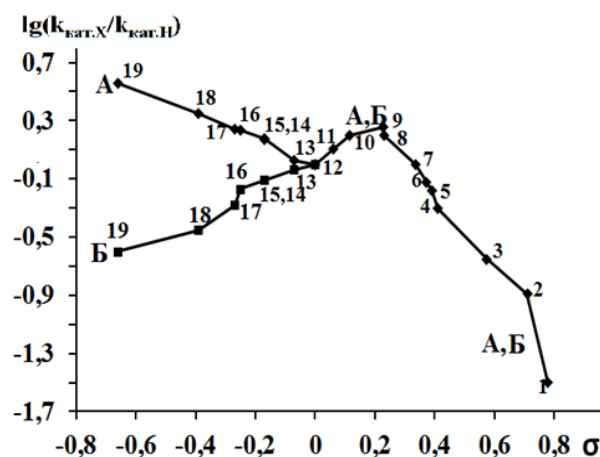


Рис. 2. Корреляция констант скорости каталитического образования замещенных бензанилидов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}$ (по данным рис. 1) $\lg(k_{\text{кат.X}}/k_{\text{кат.H}})$ σ -константами Гаммета для *мета*- и *пара*-X, Тафта — для *орто*-X [16], для 1-нафтиламина [17]. Для X = 2,5-Cl₂ σ -константа посчитана как сумма σ -констант при X = 2-Cl и 5-Cl. Номера точек по X: 4-NO₂ (1); 3-NO₂ (2); 2,5-Cl₂ (3); 2,3-C₄H₄ (4); 3-Br (5); 3-Cl (6); 3-F (7); 4-Br (8); 4-Cl (9); 3-OCH₃ (10); 4-F (11); H (12); 3-CH₃ (13); 2-CH₃ (14); 4-CH₃ (15); 4-OC₂H₅ (16); 4-OCH₃ (17); 2-OCH₃ (18); 4-NH₂ (19); Кривая A — реакция в токе азота; кривая B — в воздушной атмосфере.

Как видно из рис. 2, (кривая A), Гамметовская зависимость имеет сложный нелинейный вид. На кривой наблюдаются один максимум и один минимум. Для отдельных групп заместителей можно использовать корреляцию отрезками прямых: для электронодоноров (от X = H до X =

NH_2 , $\rho = -0.86$, коэффициент корреляции $r = 0.972$) и относительно сильных электроакцепторов (от $X = 4\text{-NO}_2$ до $X = 4\text{-Cl}$, $\rho = -2.83$, $r = 0.962$) — удовлетворительная корреляция; для относительно слабых электроакцепторов (от $X = 4\text{-Cl}$ до $X = \text{H}$, $\rho = 1.12$, $r = 0.913$) — приблизительная корреляция.

На рис. 3 (хотя здесь отражены данные не для всех X , а только для известных по работе [19]) наблюдается сходная форма кривой, как и на рис. 2 (кривая А).

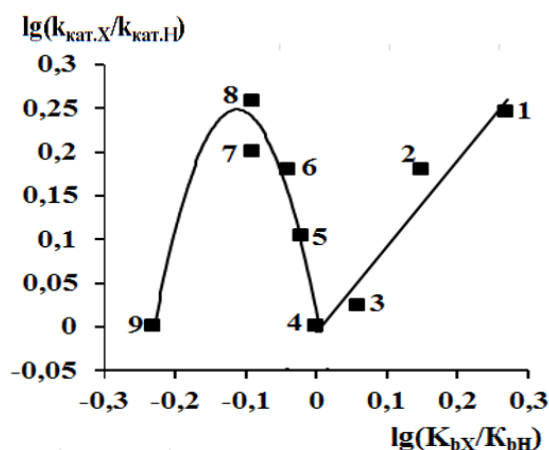
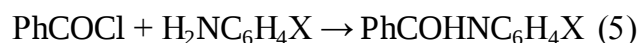


Рис. 3. Корреляция констант скорости каталитического образования замещенных бензанилидов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}$ (по данным рис. 1) $\lg(k_{кат.X}/k_{кат.H})$ логарифмическими константами основности $\lg(K_{bX}/K_{bH})$ (вычислены по данным работы [19]). Номера точек по X : 4-ОСН₃ (1); 4-СН₃ (2); 3-СН₃ (3); H (4); 4-F (5); 2-СН₃ (6); 4-Br (7); 4-Cl (8); 3-F (9).

Показано [16, 20], что нелинейные соотношения для констант скорости в Гамметовских координатах и в зависимости от ρK_b аминов типа U-образной кривой с максимумом или минимумом, ломаной кривой, выпуклых и вогнутых кривых могут свидетельствовать о сложном многостадийном механизме или двух параллельных мар-

шрутах протекания реакции, наличии таутомерных равновесий, смене скоростью определяющей стадии реакции, близости значений констант скорости или констант равновесия отдельных стадий, в том числе и в химии координационных соединений при образовании различных комплексов.

Известны данные по реакционной способности замещенных анилинов в процессах ацильного переноса при синтезе замещенных бензанилидов. Так влияние заместителей широко изучено в реакции $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$ с бензоилхлоридом:



Установлено, например, [16, 18], что при 25 °С в среде бензола или хлорбензола, близких по полярности к орто-ксилолу, зависимости логарифмической константы скорости этой реакции от σ -констант описываются отрезками прямых с $\rho = -2.78$ и -3.26 соответственно.

В присутствии бифункциональных катализаторов синтез замещенных бензанилидов (уравнение (5)) в бензоле, в тех же условиях, описывается кинетическими уравнениями с $\rho = -2.98$ (катализ уксусной кислотой) и $\rho = -1.54$ (катализ за счет $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{POOH}$) [18].

Таким образом при взаимодействии замещенных анилинов с бензоилхлоридом в синтезе замещенных бензанилидов ρ , как правило, всегда имеет отрицательное значение, что связано с усилением нуклеофильности анилина за счет введения электронодонорных заместителей при атаке карбонильного атома углерода, и не совпадает по знаку со значениями ρ для относительно слабых электроакцепторов в изучаемой реакции (1).

В синтезе амидов реакцией карбоно-

вых кислот с аминами наблюдаются кривые с максимумами в логарифмических координатах констант скорости реакции в зависимости от pK_b . Их наличие объясняют протонированием амина карбоновой кислотой с образованием соответствующей соли, ионной пары или Н-комплекса, в которых протонированный амин не способен к атаке на карбоновую кислоту [21].

Например, при изучении реакции карбоновых кислот с ароматическими и алифатическими аминами в условиях термической (150 °С) или микроволновой активации показано [22], что нет прямой зависимости между реакционной способностью и pK_b аминов, а выход соответствующих амидов карбоновых кислот за одно и то же время меняется в следующем порядке: бензиламин (pK_b 4.67) > *n*-октиламин (pK_b 3.35) > *n*-анизидин (pK_b 8.36) > анилин (pK_b 9.37). Это связывают с частичным протонированием аминов.

Известны значения констант скорости некаталитической реакции (уравнение (1)) для $X = H$, 4- CH_3 , 2,3- C_4H_4 , 4- NO_2 , проводимой в расплаве реагирующих веществ с барботажем азота через массу [15]. Удовлетворительная корреляция отрезком прямой в координатах логарифмической константы скорости — pK_a аминов наблюдается только при 180 °С. Расчет, выполненный нами по данным работы [15], дал значение $\rho = -0.76$ ($r = 0.843$).

В работе [2] представлен обширный материал по катализу соединениями металлов подгруппы титана реакции карбоновых кислот с аминами. Признавая, что протонирование амина делает его нерекционноспособным по отношению к карбоновой кислоте, в статье отмечают и ряд

особенностей. Не исключается то, что избыток карбоновой кислоты может также влиять на другие стадии катализа за счет $ZrCl_4$.

Отмечено, что при катализе на основе $Hf(Cp)_2Cl_2$ реакции фенилуксусной кислоты с галогензамещенными аминами, бензиламин и 4-метоксибензиламин более реакционноспособны, чем 4-фторбензиламин и 4-хлорбензиламин в течение первых 150 мин проведения амидирования. Затем скорости образования указанных аминов становятся примерно равными. Полагают, что это может свидетельствовать о том, что повышенная электронная плотность на аминогруппе замещенного бензиламина более важна на стадии образования активного катализатора на основе $Hf(Cp)_2Cl_2$, в то время, как это не существенно для стадии самой нуклеофильной атаки амином фенилуксусной кислоты.

Анализируя известные публикации по каталитическому взаимодействию карбоновых кислот с аминами, можно, на наш взгляд, отметить следующее:

—очень малое число работ содержит кинетические данные;

—модель связывания амина карбоновой кислотой в течение всего времени амидирования не отражает первый этап реакции, протекающий при комнатной температуре (в момент придачи всех компонентов в реакционную смесь), и участие карбоновой кислоты и воды в формировании активного катализатора;

—детальные объяснения зависимостей логарифмических констант скорости от pK_b аминов или σ -констант отсутствуют;

—практически ничего не говорится о взаимодействии образовавшегося амида кар

боновой кислоты с исходным катализатором и возможным катализе такими комплексами.

Поэтому для объяснения вида кривых на рис. 2 (кривая А) и 3 использовали полученные ранее результаты по влиянию на протекание реакции образования бензанилида (уравнение (1)) концентраций исходных веществ и конечных продуктов. Для наглядности представления обсуждаемых результатов изменения отдельных факторов, влияющих на величину наблюдаемой константы скорости каталитической реакции, представлены в виде кривых зависимости от σ -констант (рис. 4). При этом кривые обсуждаются на качественном уровне, без количественных данных и соответствующего масштабирования.

Первоначально в исходной *орто*-ксилольной реакционной массе находятся анилин, бензойная кислота и вода. Как показано ранее [5], количество последней в *орто*-ксилоле, взятом для проведения реакции, составляет до 300 % мол. по отношению к используемому титансодержащему катализатору, при получении которого также поглощается еще 130–140 % мол. воды. Таким образом на начало процесса амидирования мольное соотношение Ti : вода составляет примерно 1 : (4.3–4.4). Известно [5, 23], что последняя при этом способствует уменьшению каталитической активности как ТВТ так и РВТ за счет образования более «сшитых» по структуре РВТ.

Бензойная кислота формирует структуру полимера бутоксибензоата титана (РВВТ), являющегося истинным катализатором амидирования, что сопровождается достижением максимума по каталитической активности [24, 25]; кислота предотвращает его гидролиз водой [26].

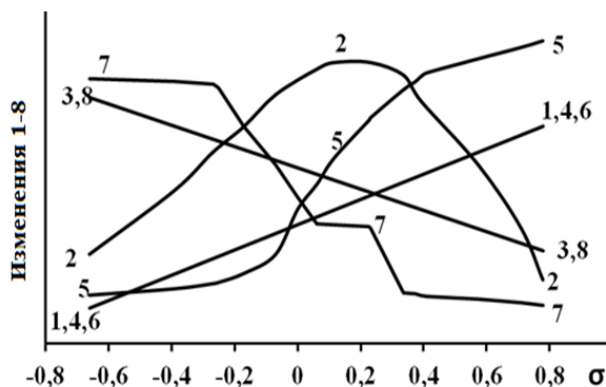
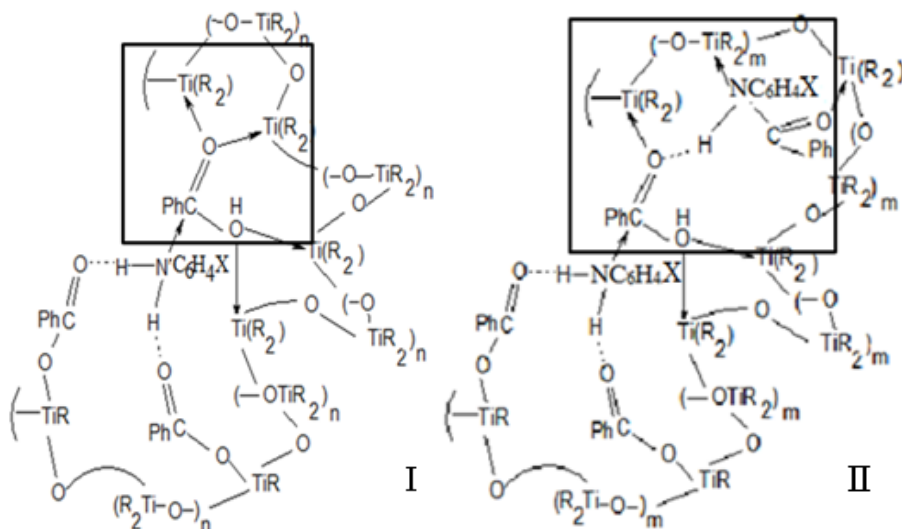


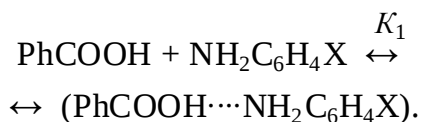
Рис. 4. Возможные изменения концентраций катализаторов, побочных продуктов окисления; констант скорости и равновесия при каталитическом амидировании как функции σ -констант: 1 – концентрация свободной формы бензойной кислоты [БК] при формировании активного катализатора РВВТ; 2 – концентрации координационного катализатора $[РВВТ]_0$ в начале процесса амидирования; 3 – реакционная способность замещенных анилинов $NH_2C_6H_4X$ (k_1 и k_2); 4 – доля имидной формы замещенных бензанилидов (K_7); 5 – концентрация координационного катализатора $[РВВТ]_t$ в момент времени t ; 6 – эффективность кислотного катализатора (кислотность комплексов РВВТ с BaX); 7 – концентрация кислотного катализатора $K_6 \cdot [РВВТ] \cdot [BaX]_t / (1 + K_7)$; 8 – склонность к окислению замещенных анилинов (величина $[P_1]_t$ и $[P_2]_t$).

Не исключено, что внедренные в цепь полититаната бензоатные лиганды могут играть роль нуклеофильных центров катализа. Ниже приведен пример фрагмента гипотетического каталитического комплекса (I), структура которого составлена по аналогии с комплексом для реакции анилина с бензойной кислотой, описанным в работе [13]. В нем возможна активация бензойной кислоты за счет координации ее карбонильной группы с двумя атомами титана.



R — PhCOO, BuO, OH, =O; $n = 1, 2, 5 \dots 10$.

Ранее [24] нами с помощью метода ПМР установлено, что бензойная кислота (БК) в *орто*-ксилоле существует как в свободном виде так и связанная с анилином, подобным образом, по-видимому, и с его замещенными АнХ в виде Н-комплекса (K_1).



В работе [21] получены сходные результаты по существованию Н-комплекса бензойной кислоты с анилином в толуоле. Показано также, что его образование не сопровождается выделением тепла, в отличие от связывания алифатических аминов с бензойной кислотой. Не исключено, что последняя связана в Н-комплекс с анилином только при комнатной температуре.

Тогда, в упрощенном виде распределение между этими двумя формами, в зависимости от начальной концентрации $[\text{БК}]_0$ и $[\text{АнХ}]_0$, при растворении исходных веществ в *орто*-ксилоле можно предста-

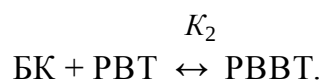
вить в виде:

$$\begin{aligned} [\text{БК}]_0 &= [\text{БК}] + \\ &+ K_1[\text{БК}][\text{АнХ}]_0; \\ [\text{БК}] &= [\text{БК}]_0 / (1 + \\ &+ K_1[\text{АнХ}]_0). \end{aligned}$$

Связывая различное количество бензойной кислоты, анилин способен выступать в качестве регулятора каталитической активности ТВТ и РВТ, а ее значение проходит через максимум в зависимости от концентрации анилина [13, 26].

Аналогично влиянию роста начальной концентрации анилина, по мере увеличения электронодонорных свойств заместителя X и уменьшения значений σ -констант, будет возрастать связывание бензойной кислоты в Н-комплекс и снижаться концентрация ее свободной формы (рис. 4, кривая 1).

Таким образом при добавлении РВТ в массу структура катализатора закрепляется *in situ* за счет взаимодействия с бензойной кислотой (K_2) и образования бутоксибензоатов титана (РВВТ), и это, судя по выделению бутилбензоата и бутанола, происходит в первые несколько минут, сразу же после приготовления реакционной массы в начале ее подогрева [6, 26].

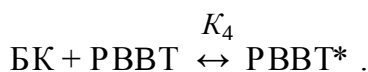


Если в ксилольном растворе присутствует очень мало свободной бензойной кислоты, то решающую роль может играть

взаимодействие РВТ с водой (K_3), приводящее к получению неактивных в катализе продуктов глубокого гидролиза (условно обозначены как TiO_2) [5, 23]



Процесс образования полимерных цепей катализатора носит необратимый характер и, в зависимости от мольного соотношения вода : РВТ и/или бензойная кислота : РВТ, реализуется как активация, так и дезактивация исходного РВТ [24, 25, 27]. Последняя возможна также за счет взаимодействия образовавшегося РВВТ с избытком бензойной кислоты (K_4), что приводит к образованию малоактивного в катализе, «сшитого» полимера РВВТ*, в котором затруднен доступ бензойной кислоты, реагирующей с АнХ , к атомам титана [24]



Тогда баланс по начальной концентрации $[\text{РВТ}]_0$ можно записать в виде:

$$[\text{РВТ}]_0 = [\text{РВТ}] + K_2[\text{РВТ}][\text{БК}] + K_2K_4[\text{РВТ}][\text{БК}]^2 + K_3[\text{РВТ}][\text{H}_2\text{O}]_0.$$

При этом начальная концентрация образующегося активного катализатора $[\text{РВВТ}]_0$ определяется как:

$$\begin{aligned} [\text{РВВТ}]_0 &= K_2 \cdot [\text{РВТ}] \cdot [\text{БК}] = \\ &= \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{БК}]}{(1 + K_2[\text{БК}] + K_2K_4[\text{БК}]^2 + K_3[\text{H}_2\text{O}]_0)} = \\ &= \frac{K_2[\text{РВТ}]_0[\text{БК}]_0(1 + K_1[\text{АнХ}]_0)}{(1 + K_1[\text{АнХ}]_0)^2(1 + K_3[\text{H}_2\text{O}]_0) + (1 + K_1[\text{АнХ}]_0)K_2 \cdot [\text{БК}]_0 + K_2K_4 \cdot [\text{БК}]_0^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если Х является сильным акцептором, значение K_1 очень мало, $[\text{БК}]$ бли-

зка к $[\text{БК}]_0$, гидролиз РВТ фактически не протекает. Тогда может быть, что

$$K_2 \cdot [\text{БК}]_0 + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{БК}]_0^2 \gg 1 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0,$$

а уравнение (6) имеет вид:

$$\begin{aligned} [\text{РВВТ}]_0 &= \frac{K_2[\text{РВТ}]_0[\text{БК}]_0}{(K_2[\text{БК}]_0 + K_2K_4[\text{БК}]_0^2)} = \\ &= \frac{[\text{РВТ}]_0}{1 + K_4[\text{БК}]_0}. \end{aligned} \quad (7)$$

Как видно из уравнения (7), $[\text{РВВТ}]_0$ при этом принимает минимальное значение.

Если Х является сильным донором, значение K_1 очень велико, $[\text{БК}]$ очень мала, гидролиз РВТ протекает интенсивно. Тогда вероятно, что $1 + K_3[\text{H}_2\text{O}]_0 \gg K_2[\text{БК}]_0 + K_2K_4 \cdot [\text{БК}]_0^2$, а уравнение (6) преобразуется:

$$[\text{РВВТ}]_0 = \frac{K_2[\text{РВТ}]_0[\text{БК}]_0}{K_1[\text{АнХ}]_0(1 + K_3[\text{H}_2\text{O}]_0)}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) видно, что $[\text{РВВТ}]_0$ при этом также может принимать минимальное значение.

Если Х обладает слабыми электронодонорными или электроноакцепторными свойствами, с учетом квадратичного значения K_1 в знаменателе уравнения (6), величина $[\text{РВВТ}]_0$ будет проходить через максимум [28] (рис. 4, кривая 2). Отметим, что его значение может еще более сильно меняться в зависимости от природы Х , если учесть ассоциацию бензойной кислоты. По формулам, взятым из литературы и при-

веденным в работе [13], можно посчитать количе-

ство мономера бензойной кислоты при $[\text{БК}]_0$, равной 0.205 моль/л. При комнат-

ной температуре оно колеблется в пределах 0.011–0.012 мол/л, в зависимости от учета образования димера и тримера бензойной кислоты, что в 17–18 раз меньше значения $[BK]_0$.

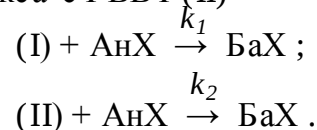
В работах школы академика Л.М. Литвиненко по ацилированию аминов производными карбоновых кислот в различных неполярных растворителях приводятся многочисленные примеры по димеризации бензойной кислоты и близкой к ней по кислотности уксусной кислоты [18, 29]. Только с учетом самоассоциации этих двух кислот, выступающих в роли бифункционального катализатора в синтезе амидов карбоновых кислот, авторам удается корректно объяснить полученные кинетические данные.

После образования РВВТ, подогрева реакционной массы до 145 °С, начала интенсивного кипения и отгонки воды начинается непосредственно процесс амидирования. При этом вся бензойная кислота постепенно участвует в реакции, а образующаяся вода отгоняется в неравновесном процессе и уже не влияет на активность катализатора [6].

На рис. 4 (кривая 3) показано изменение реакционной способности замещенных анилинов по отношению к бензойной кислоте, выведенное на основании приведенных выше данных по синтезу замещенных бензанилидов в различных каталитических и некаталитических реакциях.

Согласно данным работы [8] образование BaX (уравнение (1)) может протекать по двум маршрутам катализа, условно названным координационный (k_1) и кислотный (k_2). Первый реализуется за счет координации бензойной кислоты с атомом титана в комплексе (I), второй — по

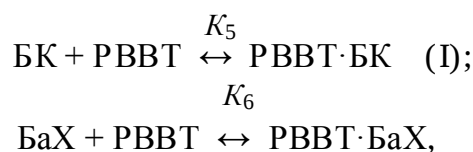
мере получения соответствующего BaX и его комплекса с РВВТ (II)

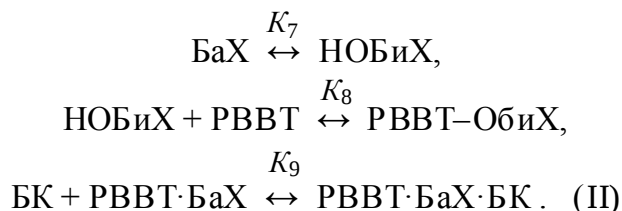


В таком комплексе один из атомов титана связан, в первую очередь, с BaX , что приводит к наличию у последнего относительно кислого атома водорода в NH -группе. При этом карбонильная группа бензойной кислоты может активироваться за счет взаимодействия как с одним атомом титана, так и посредством H -связи с кислым водородом NH -группы, что и соответствует маршруту кислотного катализа с константой скорости k_2 . Отличающиеся в комплексах (I) и (II) фрагменты выделены для полноты восприятия (схема выше).

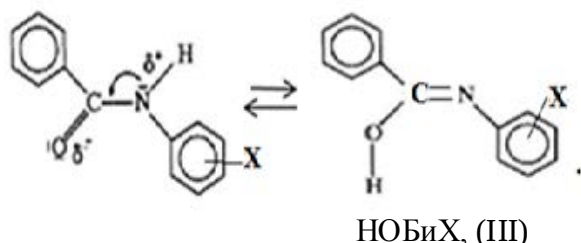
Замещенный анилин в комплексах (I) и (II) может активироваться одинаково, за счет образования H -связи водородов аминогруппы с нуклеофильными центрами катализа, в роли которых могут выступать кислородсодержащие лиганды, в том числе и бензоатные, например, как при катализе бензоатами олова в синтезе амидов карбоновых кислот [30].

В начале реакции происходят активация бензойной кислоты (K_5) в комплексе (I), затем получение BaX и кислотного катализатора (K_6), таутомерные превращения образовавшегося BaX из амидной в имидную форму ($HOBiX$) (K_7), взаимодействие последней с РВВТ (K_8) и активация бензойной кислоты (K_9) в комплексе (II):





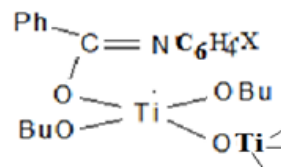
На рис. 4 (кривая 4) показано возможное изменение доли имидной формы (НОБиХ) БаХ в неполярном растворителе в зависимости от электронных свойств заместителя X, по данным работ [31, 32]:



Ранее [8], только с учетом амидо-имидной таутомерии, удалось объяснить наличие максимума константы скорости каталитического образования бензанилида в зависимости от величины σ -констант X при добавке замещенных бензанилидов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$.

Далее приведен фрагмент комплекса (РВВТ-ОбиХ), образовавшегося при реакции с РВВТ (K_8), который, как видно, не имеет кислого атома водорода у атома

азота, что приводит к уменьшению концентрации кислотного катализатора и ингибированию катализа:



РВВТ-ОбиХ

С учетом рассмотренных выше уравнений баланс по [РВВТ] в процессе реакции можно выразить следующим равенством:

$$\begin{aligned}
 [\text{РВВТ}]_0 &= [\text{РВВТ}] + K_5[\text{РВВТ}][\text{БК}]_t + \\
 &+ K_6[\text{РВВТ}][\text{БаХ}] + K_8[\text{РВВТ}][\text{НОБиХ}] + \\
 &+ K_9K_6[\text{РВВТ}][\text{БК}]_t[\text{БаХ}], \quad (9)
 \end{aligned}$$

где $[\text{БК}]_t$ — концентрация БК в момент времени t .

Баланс по амидной и имидной формам замещенного бензанилида в первом приближении можно представить как

$$[\text{БаХ}]_t = [\text{БаХ}] + K_7 \cdot [\text{БаХ}],$$

$$[\text{БаХ}] = [\text{БаХ}]_t / (1 + K_7).$$

Тогда выражения для [РВВТ] и $W_{\text{кат}}$ будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}
 [\text{РВВТ}] &= \frac{[\text{РВВТ}]_0}{(1 + K_5[\text{БК}]_t + K_6[\text{БаХ}] + K_8[\text{НОБиХ}] + K_6K_9[\text{БК}]_t[\text{БаХ}])} = \\
 &= \frac{(1 + K_7)[\text{РВВТ}]_0}{(1 + K_7 + K_5[\text{БК}]_t + K_5K_7[\text{БК}]_t + K_6[\text{БаХ}]_t + K_8K_7[\text{БаХ}]_t + K_6K_9[\text{БК}]_t[\text{БаХ}]_t)} = \\
 &= \frac{(1 + K_7)K_2[\text{РВТ}]_0[\text{БК}]_0(1 + K_1[\text{АнХ}]_0)}{(1 + K_7 + K_5[\text{БК}]_t + K_5K_7[\text{БК}]_t + K_6[\text{БаХ}]_t + K_8K_7[\text{БаХ}]_t + K_6K_9[\text{БК}]_t[\text{БаХ}]_t)} = \\
 &= \frac{1}{(1 + K_1[\text{АнХ}]_0)^2(1 + K_3[\text{H}_2\text{O}]_0) + (1 + K_1[\text{АнХ}]_0)K_2[\text{БК}]_0 + K_2K_4[\text{БК}]_0^2}; \quad (10)
 \end{aligned}$$

$$W_{кат} = (k_1 K_5 + k_2 K_9 K_6 [\text{БаХ}]) [\text{РВВТ}] [\text{БК}]_t [\text{АнХ}]_t =$$

$$= \frac{(k_1 K_5 + k_1 K_5 K_7 + k_2 K_9 K_6 [\text{БаХ}]_t) [\text{БК}]_t [\text{АнХ}]_t (1 + K_7) K_2 [\text{РВТ}]_0 [\text{БК}]_0 (1 + K_1 [\text{АнХ}]_0)}{(1 + K_7 + K_5 [\text{БК}]_t + K_5 K_7 [\text{БК}]_t + K_6 [\text{БаХ}]_t + K_7 K_8 [\text{БаХ}]_t + K_6 K_9 [\text{БК}]_t [\text{БаХ}]_t)}$$

$$\cdot \frac{1}{(1 + K_1 [\text{АнХ}]_0)^2 (1 + K_3 [\text{Н}_2\text{О}]_0) + (1 + K_1 [\text{АнХ}]_0) K_2 [\text{БК}]_0 + K_2 K_4 [\text{БК}]_0^2}, \quad (11)$$

где $[\text{АнХ}]_t$ — концентрация АнХ в момент времени t .

В момент времени $t = 0$, $[\text{БаХ}]_t = 0$, маршрут кислотного катализа отсутствует, $[\text{БК}]_t$ близко к $[\text{БК}]_0$, уравнение (10) для концентрации координационного катализатора $[\text{РВВТ}]$ можно преобразовать как

$$[\text{РВВТ}] = \frac{[\text{РВВТ}]_0}{(1 + K_5 [\text{БК}]_0)};$$

Уравнение (11) будет иметь вид

$$W_{кат.} = \frac{k_1 K_5 [\text{БК}]_0 [\text{АнХ}]_0 [\text{РВВТ}]_0}{(1 + K_5 [\text{БК}]_0)} =$$

$$= k_{кат} [\text{БК}]_0 [\text{АнХ}]_0,$$

где $k_{кат.} = \frac{k_1 K_5 [\text{РВВТ}]_0}{(1 + K_5 [\text{БК}]_0)}. \quad (12)$

Тогда, если X — сильный электроноакцептор, с учетом выражения $[\text{РВВТ}]_0$ по уравнению (7), $k_{кат}$ (уравнение (12)) можно вычислить как

$$k_{кат} = \frac{k_1 K_5 [\text{РВТ}]_0}{(1 + K_5 [\text{БК}]_0)(1 + K_4 [\text{БК}]_0)} =$$

$$= k_1 \cdot \text{const1}, \quad (13)$$

где $\text{const1} = \frac{K_5 [\text{РВТ}]_0}{(1 + K_5 [\text{БК}]_0)(1 + K_4 [\text{БК}]_0)}.$

Такое выражение $k_{кат}$ прямо пропорционально k_1 и при изменении последнего, как в реакции (5), хорошо соответствует экспериментальной кривой (рис. 2, кривая А).

В случае, если X является сильным электронодонором, с учетом выражения $[\text{РВВТ}]_0$ по уравнению (8), $k_{кат}$ (уравнение (12)) будет вычисляться как

$$k_{кат} = \frac{k_1 K_5 K_2 [\text{РВТ}]_0 [\text{БК}]_0}{K_1 [\text{АнХ}]_0 (1 + [\text{Н}_2\text{О}]_0) (1 + K_5 [\text{БК}]_0)} =$$

$$= \frac{k_1 \text{const2}}{K_1},$$

где

$$\text{const2} = \frac{K_5 K_2 [\text{РВТ}]_0 [\text{БК}]_0}{[\text{АнХ}]_0 (1 + K_3 [\text{Н}_2\text{О}]_0) (1 + K_5 [\text{БК}]_0)}.$$

При этом симбатное изменение k_1 и K_1 , обуславливает меньшее значение $|\rho|$ по сравнению с $|\rho|$ для сильных электроноакцепторов, что также хорошо соответствует экспериментальной кривой (рис. 2, кривая А).

Если X — слабый акцептор или слабый донор, с учетом выражения $[\text{РВВТ}]_0$ по уравнению (6), $k_{кат}$ (уравнение (12)) будет вычисляться следующим образом:

$$k_{кат} = \frac{k_1 K_5 K_2 [\text{РВТ}]_0 [\text{БК}]_0 (1 + K_1 [\text{АнХ}]_0)}{Q}$$

$$\cdot \frac{1}{1 + K_5 [\text{БК}]_0}. \quad (14)$$

где $Q = (1 + K_1 [\text{АнХ}]_0)^2 (1 + K_3 [\text{Н}_2\text{О}]_0) +$

$$+ (1 + K_1 [\text{АнХ}]_0) K_2 [\text{БК}]_0 + K_2 K_4 [\text{БК}]_0^2,$$

При этом, с учетом квадратичного значения K_1 в знаменателе Q уравнения (14), значение $k_{кат}$ может проходить через максимум [28].

По мере протекания реакции в момент времени t , если X — сильный электроноакцептор, $[BaX]_t$, K_6 , K_8 , K_9 — имеют низкие значения; $[BK]_t$ — велико и близко к $[BK]_0$, $k_{кат}$ будет меняться по уравнению (13). Тогда $[PBVT]$ будет близкой к $[PBVT]_0$, и она будет медленно уменьшаться по ходу реакции (рис. 4, кривая 5), что также соответствует преимущественному протеканию реакции по маршруту координационного катализа.

Когда X — электронодонор, по мере протекания реакции в момент времени t K_6 , $[BaX]_t$ — относительно велики, фактически весь $PBVT_t$ связан в комплекс с BaX (рис. 4, кривая 5), а концентрация координационного катализатора может иметь минимальное значение. При этом изменение его концентрации для относительно слабых электроноакцепторов может проходить более резко (рис. 4, кривая 5).

Как показано в работе [9], кислотность замещенных бензанилидов

$XC_6H_4CONHC_6H_5$ усиливается электроноакцепторными заместителями и подавляется электроно-донорными группами, и эта зависимость подчиняется уравнению Гаммета в координатах pK_a соответствующего замещенного бензанилида — σ .

Можно предположить, что кислотность комплексов BaX с $PBVT$ также будет меняться сходным образом (рис. 4, кривая 6).

Более сложные изменения может претерпевать по ходу процесса концентрация кислотного катализатора $K_6 \cdot [PBVT] \cdot [BaX]$

(рис. 4, кривая 7) при реализации катализа в комплексе (II).

Если X является сильным электроноакцептором, K_6 имеет низкое значение, $[BaX]_t$ также очень мало, соответственно мала и концентрация $[HOBiX]$, несмотря на высокое значение K_7 . Поэтому концентрация кислотного катализатора будет расти очень медленно.

При переходе к слабым электроноакцепторам X происходит постепенный рост $[BaX]_t$, K_6 и, соответственно, концентрации кислотного катализатора (первый подъем на кривой 7) по мере уменьшения σ -констант.

Хотя константа равновесия (K_7) образования имидной формы замещенного бензанилида уменьшается, ее концентрация все еще растет пропорционально увеличению $[BaX]_t$. Поэтому возможно наличие «плато» на кривой 7 и запаздывание роста концентрации кислотного катализатора. При этом суммарная концентрация катализаторов $K_6 \cdot [PBVT] \cdot [BaX]$ и $\cdot [PBVT]$ на этом участке снижается, что и может быть причиной положительного значения ρ .

При переходе к электронодонорным заместителям X и снижении доли имидной формы замещенного бензанилида (III) концентрация кислотного катализатора опять начинает расти быстро, затем эта зависимость может опять переходить на плато, когда уже весь $PBVT$ связан в комплекс с BaX (рис. 4, кривая 7). Тогда K_7 , K_8 и K_9 становятся малы, а K_6 — велико;

$$k_2 K_9 K_6 \cdot [BaX]_t >> k_1 K_5 + k_1 K_5 K_7;$$

$$K_6 [BaX]_t >> 1 + K_7 + K_5 [BK]_t + K_5 K_7 [BK]_t + K_8 K_7 [BaX]_t + K_9 K_6 [BK]_t [BaX]_t;$$

а уравнение (11), с учетом уравнения (9), может принять следующий вид:

$$\begin{aligned}
 W_{кат} &= \\
 &= \frac{k_2 K_9 K_6 [BaX]_t [BK]_t [AnX]_t K_2 [BK]_0 [PBT]_0}{(K_1 [AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]_0) + K_2 [BK]_0) K_6 [BaX]_t} = \\
 &= \frac{k_2 K_9 [BK]_t [AnX]_t K_2 [BK]_0 [PBT]_0}{(K_1 [AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]_0) + K_2 [BK]_0)} = \\
 &= k_{кат} \cdot [BK]_t \cdot [AnX]_t, \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{где } k_{кат} &= \frac{k_2 K_9 K_2 [BK]_0 [PBT]_0}{(K_1 [AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]_0) + K_2 [BK]_0)} = \\
 &= \frac{k_2 K_9 \cdot \text{const3}}{K_1 \cdot \text{const4} + \text{const5}},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{а} \quad \text{const3} &= K_2 [BK]_0 [PBT]_0, \\
 \text{const4} &= [AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]), \\
 \text{const5} &= K_2 [BK]_0.
 \end{aligned}$$

Из этого выражения видно, что даже при переходе от координационного маршрута к маршруту кислотного катализа и глубокой степени превращения скорость каталитической реакции может меняться по уравнению второго порядка. При этом симбатное изменение k_1 и K_1 и антибатное изменение K_9 , в зависимости от значений σ -констант, обуславливает меньшую величину $|r|$ по сравнению с $|r|$ для сильных электроноакцепторов.

Для относительно слабых электроноакцепторов X в момент времени t величина $k_{кат}$, с учетом возможных изменений концентрации катализаторов и протекания реакции по маршрутам координационного и кислотного катализа (уравнение (11)), может меняться сложным образом, проходя через максимум и минимум.

Отметим также отсутствие выражен-

ного «орто-эффекта»: значения логарифмических констант скорости для всех орто-замещенных анилинов ($X = 2\text{-OCH}_3$, 2-CH_3 , $2,5\text{-Cl}_2$, $2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) попадают на общую кривую для мета- и пара-заместителей X . Последнее можно объяснить тем, что в каталитических комплексах (I), (II) AnX , по-видимому, способен активироваться за счет периферийных нуклеофильных центров катализа, но не взаимодействует непосредственно с атомами Ti , координированными с карбонильной группой бензойной кислоты, и таким образом не создает стерических препятствий для координации последней.

С точки зрения практики важны закономерности протекания реакции (уравнение (1)) в воздушной атмосфере. Установлено, что каталитическое взаимодействие бензойной кислоты с AnX в этом случае имеет свои особенности. Для анилина и AnX (X — электроноакцептор) значения констант скоростей образования бензанилида, BaX и вид кривой B совпадают с таковыми для реакции в инертной атмосфере и кривой A (рис. 2). Определение выхода замещенных бензанилидов путем потенциометрического неводного титрования и выделения конечного продукта по описанным выше методикам дает близкие результаты. Ранее на примере взаимодействия анилина с бензойной кислотой показано [6], что даже барботаж воздуха через реакционную массу в течение всего времени протекания реакции не приводит к уменьшению выхода бензанилида.

При каталитическом ацилировании бензойной кислотой AnX (X — электронодонор) наблюдается потемнение реак-

ционной массы, БаХ образуются с относительно низким выходом (по сравнению с реакцией, проводимой в инертной атмосфере) и большим количеством побочных продуктов и смол (данные ТСХ).

Установлено, что методика потенциометрического титрования дает при этом плохо воспроизводимые результаты: титруются еще какие-то кислые примеси, кроме бензойной кислоты, и общее содержание последней оказывается завышенным.

Каталитическое ацилирование замещенных анилинов $\text{XN}_2\text{C}_6\text{NH}_2$ бензойной кислотой в воздушной атмосфере

X	Время, ч	Выход, %	$k_{\text{набл}}, \text{л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
4-NH ₂	3	42.0	0.338
2-OCH ₃	2	40.0	0.478
4-OCH ₃	1	29.0	0.706
4-OCH ₂ CH ₃	1	37.0	0.910
4-CH ₃	1	43.0	1.045
2-CH ₃	1	43.0	1.045

С учетом этих особенностей значения констант скоростей каталитической реакции определяли по выходу БаХ (таблица) за разные промежутки времени по формулам (3), (4). На их основании строили ветвь кривой *Б* (рис. 2) и рассчитывали ρ . Как видно из рис. 2, влияние на скорость каталитического ацилирования электронодонорных заместителей X ($\rho = 0.99$, $r = 0.95$ — приблизительная корреляция), противоположно таковому для реакции в инертной атмосфере, что, по-видимому, может быть связано с окислением AnX .

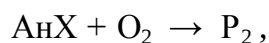
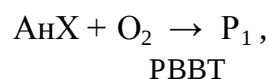
Известны корреляции по Гаммету для различных процессов окисления за-

мещенных анилинов с отрицательными значениями ρ от -0.23 до -6.0 [33, 34], что видно на рис. 4, кривая 8.

Падение значений выхода и скорости каталитического образования замещенных бензанилидов в реакции (1) могут иметь разные причины.

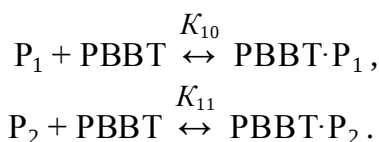
В воздушной среде в кипящем *орто*-ксилоле может протекать неконтролируемое окисление замещенных анилинов до различных продуктов за счет кислорода воздуха. Известно [35], что эти продукты могут быть соединениями, содержащими окси-, нитро-, азокси-, нитрозогруппы; сложные гетероциклы, способными к координации с атомами титана различных титансодержащих соединений, в том числе и с алкоксидами титана. При этом в реакционной массе появляются во все более возрастающем количестве вещества, способные выступать в роли ингибитора каталитической реакции [28], образуя каталитически неактивные комплексы с РВВТ.

Известно также, что соединения титана, в том числе его алкоксиаты и ТВТ, а также продукты их гидролиза, могут быть катализаторами окисления разных органических соединений, включая анилин и другие амины, разными окислителями [36–38]. Тогда процессы окисления аминов кислородом воздуха, происходящие при амидировании (уравнение (1)), можно представить в виде некаталитической и каталитической реакций:



где P_1 и P_2 — это продукты окисления, а РВВТ, возможно, служит катализатором окисления. При этом ингибирование ка-

тализа амидирования за счет связывания РВВТ продуктами окисления представляется как



Текущую концентрацию АНХ при этом можно выразить в виде:

$$[\text{АНХ}]_t = [\text{АНХ}]_0 - [\text{БаХ}]_t - [P_1]_t - [P_2]_t.$$

Тогда уравнение (9) по балансу катализатора можно дополнить:

$$\begin{aligned} [\text{РВВТ}]_0 = & [\text{РВВТ}] + K_5[\text{РВВТ}][\text{БК}]_t + \\ & + K_6[\text{РВВТ}] \cdot \\ & [\text{БаХ}] + K_8[\text{РВВТ}][\text{НОБиХ}] + \\ & + K_9K_6[\text{РВВТ}] \cdot \\ & [\text{БК}]_t[\text{БаХ}] + K_{10}[P_1]_t[\text{РВВТ}] + \\ & + K_{11}[P_2]_t[\text{РВВТ}]. \end{aligned}$$

В случае, если Х является электронодонорным заместителем, [НОБиХ] очень мало, $[\text{БаХ}]_t \approx [\text{БаХ}]$, выражение для [РВВТ] (уравнение (10)) можно преобразовать к виду:

$$[\text{РВВТ}] = \frac{[\text{РВВТ}]_0}{Q},$$

$$\text{где } Q = (1 + K_5[\text{БК}]_t + K_6[\text{БаХ}]_t + K_6K_9[\text{БК}]_t[\text{БаХ}]_t + K_{10}[P_1]_t + K_{11}[P_2]_t),$$

а выражение для скорости реакции (уравнение (15)) как

$$\begin{aligned} W_{\text{кат}} = & \\ = & \frac{k_2 K_9 K_6 [\text{БаХ}]_t [\text{БК}]_t ([\text{АНХ}]_0 - [\text{БаХ}]_t - [P_1]_t - [P_2]_t) \cdot K_2 \cdot [\text{БК}]_0 \cdot [\text{РВВТ}]_0}{(K_1 [\text{АНХ}]_0 (1 + K_3 [\text{Н}_2\text{О}]_0) + K_2 [\text{БК}]_0) (K_6 [\text{БаХ}]_t + K_{10} \cdot [P_1]_t + K_{11} \cdot [P_2]_t)} \cdot \end{aligned}$$

Как видно из выражения для $W_{\text{кат}}$, по

мере уменьшения σ скорость реакции амидирования может снижаться как в результате уменьшения концентрации замещенного анилина так и за счет дополнительного ингибирования катализа продуктами окисления P_1 и P_2 .

В последнем случае возможна дезактивация за счет снижения заряда иона титана. Так, показано [39], что при синтезе амидов карбоновых кислот из этих кислот и алифатических аминов в присутствии тетрахлорида титана последний при повышенной температуре способствует окислению аминов, при этом сам претерпевает дезактивацию за счет снижения эффективного заряда Ti (IV) .

Ранее подобный механизм ингибирования катализа ТВТ реакции бензойной кислоты с *орто*- и *пара*-аминофенолами за счет переноса электронов с ароматически связанной оксигруппы на атом титана, сопровождающегося снижением его эффективного заряда, предложен нами в работе [7].

По-видимому, для АНХ с электронодонорными Х процессы окисления играют существенную роль и значительно влияют на протекание каталитического амидирования. Вопрос механизма ингибирования катализа при ацилировании замещенных анилинов бензойной кислотой в воздушной атмосфере требует дальнейшего изучения.

Таким образом исследование катализируемой полибутоксититанатами реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой в атмосфере азота показало сложную роль заместителей в ядре исходного амина. По-

следний, связывая в самом начале реакции различное количество бензойной кислоты в Н-комплекс, влияет на гидролитическую устойчивость, структуру и каталитическую активность образующихся полибутоксibenзоатов титана, являющихся истинным катализатором, обеспечивающим протекание реакции по маршруту координационного катализа.

Синтезируемый по ходу реакции замещенный бензанилид, образуя комплекс с полибутоксibenзоатами титана, не только ингибирует протекание реакции по маршруту координационного катализа, но и обеспечивает кислотный катализ за счет этого комплекса, являющегося в то же время и менее активным катализатором амидирования.

Концентрация такого кислотного катализатора может быть пропорциональна не общей концентрации замещенного бензанилида, а лишь концентрации его амидной формы. Имидная форма замещенного бензанилида, образующаяся в массе в результате таутомерных превращений, выступает в роли ингибитора катализа и не образует кислотный катализатор.

Такие сложные закономерности катализа отражает форма Гамметовской кривой корреляции констант скорости второго порядка тремя отрезками прямых для отдельных групп заместителей с ρ равным -0.86 (электронодоноры), 1.12 (слабые электроноакцепторы) и -2.83 (сильные электроноакцепторы).

В воздушной атмосфере закономерности каталитического ацилирования бензойной кислотой замещенных анилинов, содержащих электронодонорные заместители, меняются, включая смену отрицательного значения ρ в корреляционном ура-

внении Гаммета на положительное значение $\rho = 0.99$, что может быть связано с преобладающим влиянием на катализ процессов окисления соответствующих аминов.

На каталитическое ацилирование в сопоставимых условиях замещенных анилинов, содержащих электроноакцепторные заместители, процессы окисления за счет кислорода воздуха влияют мало. Поэтому практический синтез таких анилидов можно проводить в воздушной атмосфере.

Несмотря на то, что синтез замещенных бензанилидов (уравнение (5)) является широко изученным с точки зрения теории и практики процессом, полученные в настоящей работе закономерности по влиянию заместителей в ядре анилина на протекание каталитической реакции не имеют аналогов.

ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ ЗАМІЩЕНИХ АНІЛІНІВ З БЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ ПОЛІБУТОКСІТІТАНАТАМИ

Л.Я. Штейнберг*

Науково-технічна установа «Інститут хімічної технології та промислової екології»,
пл. Хіміків, 3, Рубіжне, Луганська обл.,
93009, Україна

* email: leon.shteynberg@gmail.com

Каталітичне отримання бензаніліда взаємодією бензойної кислоти з аніліном — важливий модельний процес прямого каталітичного амідування, що інтенсивно розвивається останнім часом в області концепції «зеленої хімії». Його вивчення є актуальним з наукової і практичної точки зору. Для вирішення цієї проблеми досліджено вплив замісників в ядрі аніліну на катализ полібутоксиганатами ацилювання заміщених анілінів бензойною кислоту.

Константи швидкості цієї реакції другого порядку (перший по аніліну і бензойної кислоти; киплячий *орто*-ксилол, 145 °С, струм азоту) добре корелюються з рівняння Гаммета трьома відрізками прямих для окремих груп замісників з $\rho = -0.86$ (електронодонори), 1.12 (слабкі електроноакцептори) і -2.83 (сильні електроноакцептори). Для пояснення такої залежності запропонований варіант механізму каталітичного амідування, що враховує формування в перші хвилини реакції бутоксibenзоатів титану — істинного каталізатора процесу; координаційного (поляризація карбонільного зв'язку при взаємодії з атомом титану каталізатора) і кислотного (поляризація карбонільного зв'язку при взаємодії з комплексом, що утворюється бутоксibenзоатами титану з заміщеним бензанілідом) маршруту каталізу.

Інгібування каталітичної реакції пов'язане з наявністю в масі води, відносного надлишку бензойної кислоти та можливою амідо-імідною таутомерією заміщених бензанілідів, що супроводжується взаємодією імідної форми останніх з бутоксibenзоатами титану, і не приводить до маршруту кислотного каталізу.

Константи швидкості каталітичного ацилювання бензойною кислотою заміщених анілінів, що містять електронодонорні замісники, в повітряній атмосфері корелюються з рівняння Гаммета відрізком прямої ($\rho = 0.99$), що пов'язано з переважним впливом процесів окиснення відповідних амінів.

На каталітичне ацилювання в порівняльних умовах заміщених анілінів, що містять електроноакцепторні замісники, процеси окиснення киснем повітря впливають мало.

К л ю ч о в і с л о в а: полібутоксипітанати, кінетика, константа швидкості реакції, бензойна кислота, заміщені аніліни, заміщені бензаніліди, рівняння Гаммета, каталіз.

INFLUENCE OF SUBSTITUTES ON THE RATE OF REACTION OF SUBSTITUTED ANILINES WITH A BENZOIC ACID, CATALYZED BY POLYBUTOXYTITANATES

L.Ya. Shteinberg*

The Scientific-technical institution «Institute of chemical technology and industrial ecology», 3, Sq. of Chemists, Rubezhnoye, Luhansk region, 93009, Ukraine

* e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

The catalytic production of benzanilide by the interaction of benzoic acid with aniline is an important model process recently intensively developed in the field of the concept of «green chemistry», direct catalytic amidation, and its study is an urgent scientific and practical task. To solve this problem, the effect of substituents in the aniline core on the catalysis by polybutoxytitanates on acylation of substituted anilines by benzoic acid was studied.

The rate constants of this the second-order reaction (the first with respect to substituted aniline and benzoic acid; boiling *ortho*-xylene, 145 °C, nitrogen flow) are well correlated according to the Hammett equation with three straight lines for individual groups of substituents with $\rho = -0.86$ (electron donors), 1.12 (weak electron acceptors), -2.83 (strong electron acceptors).

To explain this dependence, a variant of the catalytic amidation mechanism is proposed, which takes into account the formation of titanium butoxybenzoates in the first minutes of the reaction — a true amidation catalyst; coordination (polarization of the carbonyl bond in the interaction with the catalyst titanium atom) and acid (polarization of the carbonyl bond in the interaction with the complex of the formed substituted benzanilide with the titanium butoxybenzoates) catalysis routes.

Inhibition of the catalytic reaction is asso-

ciated with the presence in the mass of water, relative excess of benzoic acid and a possible amide–imide tautomerism of substituted benzanilides, accompanied by the interaction of the imide form of the latter with titanium butoxybenzoates, which does not lead to the route of acid catalysis. The rate constants for catalytic acylation of substituted anilines, containing electron-donating substituents, with benzoic acid in the air are correlated according to the Hammett equation by a straight line segment with $\rho = 0.99$, which is associated with the predominant influence of the oxidation processes of the corresponding amines.

Catalytic acylation under comparable conditions of substituted anilines, containing electron-withdrawing substituents, oxidation processes due to atmospheric oxygen have little effect on.

Key words: polybutoxytitanates, kinetics, re-action rate constant, benzoic acid, substituted anilines, substituted benzanilides, Hammett equation, catalysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leggio A., Bagala J., Belsito E. L. et al. Formation of amides: one-pot condensation of carboxylic acids and amines mediated by $TiCl_4$ // Chem. Cent. J. -2017. -**11**, № 1. -P. 87–98.
2. Lundberg H. Group (IV) metal-catalyzed direct amidation. Synthesis and mechanistic considerations. Stockholm University, Department of Organic Chemistry, 2015.
3. Lundberg H., Tinnis F., Selander N., Adolfsson H. Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines // Chem. Soc. Rev. -2014. -**43**, № 8. -P. 2714–2742.
4. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. Катализ тетрабутоксититаном в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой // Журн. орган. химии. -1989. -**25**, № 9. -С. 1945–1950.
5. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. и др. Вода как регулятор каталитической активности тетрабутоксититана в реакции амидообразования // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 566–571.
6. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Маршалова В.В. Влияние воды на кинетику каталитической реакции бензойной кислоты с анилином // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 5. -С. 1–4.
7. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. Металлокомплексный катализ при ацилировании анилина замещенными бензойными кислотами // Журн. орган. химии. -1988. -**24**, № 9. -С. 1968–1972.
8. Штейнберг Л.Я. Влияние добавки замещенных бензанилидов на скорость катализируемой тетрабутоксититаном и полибутоксититанатами реакции анилина с бензойной кислотой // Укр. хим. журн. -2019. -**85**, № 1. -С. 19–31.
9. Гальперн Г.М., Крешков А.П., Теплова В.В. и др. Определение анилидов карбоновых кислот методом потенциометрического титрования неводных растворов // Журн. аналитич. химии. -1977. -**32**, № 3. -С. 586–591.
10. Grimmel H.W., Guenther A., Morgan J.F. Phosphazo compounds and their use in preparing amides // J. Amer. Chem. Soc. -1946. -**68**, № 4. -P. 539–542.
11. Beilshtein handbuch der organischen chemie. Band 13. S. 469.
12. Beilshtein handbuch der organischen chemie. Band 12. S. 625.
13. Штейнберг Л.Я. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой продуктами гидролиза тетрабутоксититана реакции образования бензанилида // Укр. хим. журн. -2017. -**83**, № 12. -С. 1–12.
14. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. -М.: Химия, 1985.

15. Маслош В.З., Часнык О.Ф., Попов А.Ф. и др. Кинетика реакции бензойной кислоты с аминами в расплавах // Докл. АН УССР. Сер. «Б». Геологические, химические и биологические науки. -1982. -№ 4. -С. 37–39.
16. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. –Ростов: Изд-во ростовского ун-та, 1966.
17. Пальм В.А. Основы количественной теории органических соединений. -Л.: Химия, 1977.
18. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. -Киев: Наук. Думка, 1981.
19. Davis M.M. Acid-base behavior in aprotic organic solvents. U.S. National Bureau of Standards, 1968.
20. Бендер М., Бергерсон Р., Комияма М. Биорганическая химия ферментативного катализа. -М.: Мир, 1987.
21. Charville H., Jackson D.A., Hodges G. et al. The direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding // Eur. J. Org. Chem. -2011. -№ 30. -P. 5981–5990.
22. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation // Tetrahedron. -2002. -**58**, № 11. -P. 2155–2162.
23. Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Мищенко С.Е. Влияние «старения» тетрабутоксититана на каталитическую активность в реакции ацилирования анилина бензойной кислотой // Журн. орган. химии. -1995. -**31**, № 2. -С. 233–236.
24. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. Влияние добавки бензойной кислоты на каталитическую активность тетрабутоксититана в синтезе бензанилида // Журн. общей химии. -2011. -**81**, № 9. -С. 1506–1510.
25. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Шейн С.М. Влияние концентрации бензойной кислоты на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Там же. -2012. -**82**, № 5. -С. 798–806.
26. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. Влияние компонентов реакционной смеси на гидролитическую устойчивость тетрабутоксититана — катализатора синтеза бензанилида // Там же. -2008. -**78**, № 9. -С. 1463–468.
27. Штейнберг Л.Я., Диброва В.М., Шейн С.М. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 7. -С. 55–60.
28. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. -М.: Мир, 1985.
29. Савелова В.А., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. -Киев: Наук. Думка, 1990.
30. Литвиненко Л.М., Гаркуша-Божко И.П., Олейник Н.М. и др. Соединения олова (IV) — катализаторы реакции пептидообразования. Влияние структуры катализаторов // Журн. орган. химии. -1981. -**17**, № 2. -С. 307–311.
31. Chiu F.C.K., Lo C.M.Y. Observation of amide anions in solution by electrospray ionization mass spectrometry // J. Amer. Soc. Mass Spectrometry. -2000. -**11**, № 12. -P. 1061–1064.
32. Sivakumar K., Stalin T., Rajendiran N. Dual fluorescence of diphenyl carbazide and benzanilide: Effect of solvents and pH on electronic spectra // Spectrochimica Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectroscopy. -2005. -**62**, № 4–5. -P. 991–999.
33. Aguilar C.A.H., Narayanan J., Singh N., Than-

- garasu P. Kinetics and mechanism for the oxidation of anilines by ClO_2 : a combined experimental and computational study // *J. Phys. Org. Chem.* -2014. -27. № 5. -P. 440–449.
34. Huang J., Dunford H.B. Oxidation of substituted anilines by horseradish peroxidase compound II // *Can. J. Chem.* -1990. -68. № 12. -P. 2159–2163.
35. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. -Т. 3. -М.: Химия, 1982.
36. Холдеева О.А. Селективное жидкофазное окисление молекулярным кислородом и пероксидом водорода в присутствии катализаторов «ион металла в неорганической матрице». Дисс. докт. хим. наук. -Новосибирск, 2006.
37. Jagtap N., Ramaswamy V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays // *Applied Clay Science.* -2006. -33, № 2. -P. 89–98.
38. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. -М.: Химия. 1976.
39. Wilson J., Weingarten H. Titanium tetrachloride promoted conversion of carboxylic acids to carboxamides // *Canadian J. Chem.* -1970. -48, № 6. -P. 983–986.
40. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Catalysis by tetrabutoxytitanium in the reaction of substituted anilines with benzoic acid. *Zhurn. o-gan. khimii.* 1989. 25(9): 1945.
41. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Mishchenko S.E., Dolmat V.M., Dibrova V.M. Water as a regulator of the catalytic activity of tetrabutoxytitanium in the reaction of amide formation. *Kinetics and Catalysis.* 1999. 40(4): 566.
42. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Marshalova V.V. Effect of water on the kinetics of the catalytic reaction of benzoic acid with aniline. *Kinetics and catalysis.* 2007. 48(5): 14.
43. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Metallocomplex catalysis in the acylation of aniline with substituted benzoic acids. *Zhurn. organ. khimii.* 1988. 24(9): 1968.
44. Shteinberg L.Ya. Effect of the addition of substituted benzanilides on the rate of the reaction of aniline with benzoic acid, catalyzed by tetrabutoxytitanium and polybutoxytitanates. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2019. 85(1): 19.
45. Galpern G.M., Kreshkov A.P., Teplova V.V., Sulpovar A.A., Seryanova S.Ye., Yanduganova N.P. Determination of carboxylic anilides by potentiometric titration of non-aqueous solutions. *Zhurn. analitich. khimii.* 1977. 32(3): 586.
46. Grimmel H.W., Guenther A., Morgan J.F. Phosphazo compounds and their use in preparing amides. *J. Amer. Chem. Soc.* 1946. 68(4): 539.
47. Beilshtein handbuch der organischen chemie. Band 13. S. 469.
48. Beilshtein handbuch der organischen chemie. Band 12. S. 625.
49. Shteinberg L.Ya. Influence of anilines concentration on speed of the benzanilides formation, catalyzed by hydrolysis products of tetrabutoxytitan. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2017. 83(12): 1.
50. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Chemical kinetics and catalysis. Training for universities.
1. Leggio A., Bagala J., Belsito E.L., Comandi A., Greco M., Liguori A. Formation of amides: one-pot condensation of carboxylic acids and amines mediated by TiCl_4 . *Chem. Cent. J.* 2017. 11(1): 87.
2. Lundberg H. Group (IV) metal-catalyzed direct amidation. Synthesis and mechanistic considerations. Stockholm University, Department of Organic Chemistry. 2015.
3. Lundberg H., Tinnis F., Selander N., Adolfsson H. Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines. *Chem. Soc. Rev.* 2014. 43(8): 2714.

REFERENCES

- (Moscow: Chimiya, 1985). [in Russian].
15. Maslosh V.Z., Chasnyk O.F., Popov A.F., Kudukov Yu.P., Svechkareva V.N. Kinetics of the reaction of benzoic acid with amines in melts. *Dokl. AN Ukrainian SSR. Series «B». Geological, chemical and biological sciences.* 1982. (4): 37.
 16. Zhdanov Yu.A., Minkin V.I. Correlation analysis in organic chemistry. (Rostov: Publishing house of Rostov University, 1966). [in Russian].
 17. Palm V.A. Fundamentals of the quantitative theory of organic compounds. (Leningrad: Chemistry, 1977). [in Russian].
 18. Litvinenko L.M., Oleinik N.M. Organic catalysts and homogeneous catalysis. (Kiev: Science. Dumka, 1981). [in Russian].
 19. Davis M.M. Acid-base behavior in aprotic organic solvents. U.S. National Bureau of Standards, 1968.
 20. Bender M., Bergerson R., Komiyama M. Bioorganic chemistry of enzymatic catalysis. (Moscow: Mir, 1987). [in Russian].
 21. Charville H., Jackson D.A., Hodges G., Whiting A., Wilson M.R. The Uncatalyzed direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding. *Eur. J. Org. Chem.* 2011. (30): 5981.
 22. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation. *Tetrahedron.* 2002. **58**(11): 2155.
 23. Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Mishenko S.Ye. Influence of tetrabutoxytitan «aging» on catalytic activity in the acylation reaction of aniline by benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii.* 1995. **31**(2): 233.
 24. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Dibrova V.M., Shein S.M. Influence of addition of benzoic acid on catalytic activity of tetrabutoxytitan in the synthesis of benzanilide. *Zhurn. obshch. khimii.* 2011. **81**(9): 1506.
 25. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Shein S.M. The effect of the benzoic acid concentration on the rate of the tetrabutoxytitanium-catalyzed reaction of the benzanilide formation. *Zhurn. obshch. khimii.* 2012. **82**(5): 798.
 26. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Dibrova V.M., Shein S.M. The influence of the components of the reaction mixture on the hydrolytic stability of tetrabutoxytitanium, a catalyst for the synthesis of benzanilide. *Zhurn. obshch. khimii.* 2008. **78**(9): 1463.
 27. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Influence of anilines concentration on the speed of the tetrabutoxytitan catalyzed reaction of the benzanilides production. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2013. **79**(4): 55.
 28. Shmid R., Sapuov V.N. *Non-formal kinetics. In search of ways of chemical reactions.* (Moscow: Mir, 1985). [in Russian].
 29. Savelova V.A., Oleinik N.M. *Mechanisms of action of organic catalysts. Bifunctional and intra-molecular catalysis.* (Kiev: Naukova Dumka, 1990). [in Russian].
 30. Litvinenko L.M., Garkusha-Bozhko I.P., Oleinik N.M., Klebanov M.S., Nesterenko Yu.A. Compounds of tin (IV) — catalysts for the reaction of peptide formation. Influence of the structure of catalysts. *Zhurn. organ. khimii.* 1981. **17**(2): 307.
 31. Chiu F.C.K., Lo C.M.Y. Observation of amide anions in solution by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Amer. Soc. Mass Spectrometry.* 2000. **11**(12): 1061.
 32. Sivakumar K., Stalin T., Rajendiran N. Dual fluorescence of diphenyl carbazide and benzanilide: Effect of solvents and pH on electronic spectra. *Spectrochimica Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectroscopy.* 2005. **62**(4-5): 991.

33. Aguilar C.A.H., Narayanan J., Singh N., Thangarasu P. Kinetics and mechanism for the oxidation of anilines by ClO_2 : a combined experimental and computational study. *J. Phys. Org. Chem.* 2014. **27**(5): 440.
34. Huang J., Dunford H.B. Oxidation of substituted anilines by horseradish peroxidase compound II. *Can. J. Chem.* 1990. **68**(12): 2159.
35. *Comprehensive organic chemistry*. Ed. Barton D. and Ollis W.D. V.3. (Moscow: Khimiya, 1982). [in Russian].
36. Holdeeva O.A. Selective liquid-phase oxidation with molecular oxygen and hydrogen peroxide in the presence of catalysts «metal ion in an inorganic matrix». *Dis. Dr. chemical sciences*. Novosibirsk. 2006.
37. Jagtap N., Ramaswamy V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. *Applied Clay Science*. 2006. **33**(2): 89.
38. Tolstikov G.A. *Hydroperoxidation reactions*. (Moscow: Khimiya, 1976). [in Russian].
39. Wilson J., Weingarten H. Titanium tetrachloride promoted conversion of carboxylic acids to carboxamides. *Canadian J. Chem.* 1970. **48**(6): 983.

Поступила 17.09.2019