

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 86
червень
2020

Науковий журнал

Заснований в січні 1925 року

Виходить 6 разів на рік

Зміст

Неорганічна хімія

- ХОМЕНКО Д. М., ДОРОЩУК Р. О., СТАРОВА В. С., РАСПЕРТОВА І. В., СЕВЕРИНОВСЬКА О. В., ЛАМПЕКА Р. Д. Синтез та дослідження властивостей комплексу цинку з 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазолом..... 65
- БЕРЕЖНИЦЬКА О.С., ІВАХА Н.Б., РОГОВЦОВ О.О., ТРУНОВА О.К. Синтез та дослідження лантанід-вмісних гібридних матеріалів на основі поліедральних олігомерних силсесквіоксанів 74

Фізична хімія

- ПІРСЬКИЙ Ю. К., ЛАВРИНЕНКО О. М., КРУПЕННИКОВА О. С., МАНІЛЕВИЧ Ф. Д. Відновлення кисню на поверхні наноккомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 87
- КОНОВАЛ О. А., МАКАРОВ А. С. Температурна залежність динамічної в'язкості і тиксотропії високов'язкої нафти за присутності вищих спиртів при різній концентрації..... 99
- ШТЕЙНБЕРГ Л. Я. Вплив замісників на швидкість реакції мета- і паразаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксигітанатами..... 108

Содержание

Неорганическая химия

- ХОМЕНКО Д.Н., ДОРОЩУК Р.А., СТАРОВА В.С., РАСПЕРТОВА И.В., СЕВЕРИНОВСКАЯ О.В., ЛАМПЕКА Р.Д. Синтез и исследование свойств комплекса цинка с 3-(2-пиридил)-5-(3,4,5-триметоксифенил)-1,2,4-триазолом..... 65
- БЕРЕЖНИЦКАЯ А.С., ИВАХА Н.Б., РОГОВЦОВ А.А., ТРУНОВА Е.К. Синтез и исследование лантанид-содержащих гибридных материалов на основе полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов..... 74

Физическая химия

- ПИРСКИЙ Ю. К., ЛАВРИНЕНКО Е. Н., КРУПЕННИКОВА О.С., МАНИЛЕВИЧ Ф. Д. Восстановление кислорода на поверхности наноккомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 87
- КОНОВАЛ А. А., МАКАРОВ А. С. Температурная зависимость динамической вязкости и тиксотропии высоковязкой нефти в присутствии высших спиртов при разной концентрации..... 99

ШТЕЙНБЕРГ Л. Я. Влияние заместителей на скорость реакции мета- и паразамещенных бензойных кислот с анилином, катализируемой полибутоксититанатами.....	108
--	-----

Contents

Inorganic chemistry

KHOMENKO D. N., DOROSHCHUK R. A., STAROVA V. S., RASPERTOVA I. V., SEVERINOVSKAYA O. V., LAMPEKA R. D. Synthesis and study of properties of zinc complex with 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole.....	65
BEREZHNITSKA O.S., IVAKHA N.B., ROHOVTSOV O.O., TRUNOVA O.K. Synthesis and research of lanthanide-containing hybrid materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes.....	74

Physical chemistry

PIRSKIY YU. K., LAVRYNENKO O.M., KRUPENNIKOVA O.S., MANILEVICH F. D. Oxygen reduction on the surface of Fe ₃ O ₄ &Au nanocomposites.....	87
KONOVAL O. A., MAKAROVA. S. The temperature dependence of dynamic viscosity and thixotropy of high-viscous oil in the high alcohols presence at different concentration.....	99
SHTEINBERG L.YA. Influence of substitutes on the rate of the reaction of meta- and parasubstituted benzoic acids with aniline, catalyzed by polybutoxytitanates.....	108

UDC 541.49+546.47+547.792+535.

doi: 10.33609/2708-129X.86.6.2020.65-73

**D. N. Khomenko^{1*}, R. A. Doroshchuk¹, V. S. Starova¹, I. V. Raspertova¹,
O. V. Severinovskaya², R. D. Lampeka¹**

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF ZINC COMPLEX WITH 3-(2-PYRIDYL)-5-(3,4,5-TRIMETHOXYPHENYL)-1,2,4-TRIAZOLE

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 60 Volodymyrska Str., Kyiv, 01033, Ukraine

² Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

*e-mail: dkhomenko@ukr.net

A procedure has been developed for the synthesis of a zinc complex with chelating ligand 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole. Within the framework of the density functional method, with the B3LYP functional in the SBKJC basis, the equilibrium geometry of the ground electronic state of the ligand molecule and zinc complex was determined. The physicochemical properties of the ligand were also characterized: $\log P = 4.1 \pm 0.1$, $pK_1^f = 3.31 \pm 0.05$, $pK_2^f = 10.2 \pm 0.1$, $\epsilon^{275} \approx 1 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. It was shown that complexation is accompanied by an increase in fluorescence intensity, for the complex $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} \approx 458 \text{ nm}$. The absorption spectrum of the complex is characterized by two bands with maxima at 278 nm ($\epsilon^{278} \approx 1.3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and 322 nm ($\epsilon^{322} \approx 1.2 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Key words: 1,2,4-triazole, zinc, fluorescence, DFT.

INTRODUCTION. The study of coordination compounds of zinc with chelating ligands is relevant in the context of the development of fluorophores — compounds for measuring the distribution and concentration of metal ions in biological systems [1]. Of the variety of currently available organic reagents that are used for fluorescence determination of microquantities of Zn^{2+} ion, hydrophobic reagents low sensitive to changes in the acidity of the medium over a wide pH range with high values of molar

extinction coefficient and quantum yield are the most interesting [2–4].

In our opinion, the previously obtained [5] 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole (**HL**) seems to be a promising fluorophore reagent for the quantitative determination of zinc ions, because it can meet all of the above requirements. The fluorescence properties of this ligand, like most natural compounds that are derivatives of pyrogallol, are due to the rigidity of the structure and the presence of three electron-

© D.N Khomenko, R.A. Doroshchuk, V.S. Starova, I.V. Raspertova, O.V. Severinovskaya, R.D. Lampeka, 2020

donor groups in the phenyl substituent [6, 7]. Additionally, the use of the 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole system as the chelating part of the ligand molecule makes it possible for its complexes to be in the deprotonated form, which increases the stability of the latter [8].

This paper presents the synthesis and study of the physicochemical properties of a zinc complex compound based on 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. For the synthesis of complexes, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Merck) was used. 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole was prepared according to the previously described procedure [5] from 2-cyanopyridine and 3,4,5-trimethoxybenzoic acid hydrazide.

$\text{Zn}_2(\text{L})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$. To a solution of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.091 g, 0.5 mmol) in 10 ml of CH_3OH a solution of HL (0.312 g, 1 mmol) in 50 ml of CH_3OH was added. With slow crystallization for two days at room temperature, colorless crystals precipitated from this solution. They were filtered off, washed with methanol and dried in air. The yield of $\text{Zn}_2(\text{L})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ was 76 %. Calculated for $\text{C}_{70}\text{H}_{84}\text{N}_{16}\text{O}_{18}\text{Zn}_2$ (%): C 53.6; H 5.4; N 14.3. Found: C 53.8; H 5.8; N 14.2.

NMR spectra were recorded on a Varian Mercury 400 instrument (400 MHz). To measure the chemical shift in the PMR spectra, the central signal of the residual protons $\text{DMSO}-d_6$ ($\delta = 2.503$ ppm) was used as a secondary standard in $\text{DMSO}-d_6$.

When studying the properties of HL and the zinc complex based on it, their working solutions were prepared by dissolving the corresponding exact weights in dimethyl sulfoxide

(DMSO). This organic solvent was of spectroscopic purity (Merck).

The study of the acid-base properties of the ligand was carried out by potentiometric titration using a pH meter (pH-340) with a glass electrode ESL-43-07. Titration of the protonated form of 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole was carried out with a standardized NaOH solution in a mixture of water-DMSO ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}:\omega_{\text{DMSO}} = 10:90$). Based on the pH metric titration curves in Hyperquad 2000, the values of the formal dissociation constants of this ligand were calculated.

The ligand distribution coefficient in the ($\log D_{7.4}$) water-octanol extraction system was determined at pH 7.4 (phosphate buffer) using the formula $\log D_{7.4} = C_o/C_w$. The ligand concentration in the aqueous phase (C_w) was determined spectrophotometrically by addition technique, registering the optical density at the maximum of the absorption band; and the ligand concentration in the octanol phase was determined by the difference in the substance content in the solution before extraction and the C_w . Distribution constant was calculated by the formula: $\log P = \log D_{7.4} + \log_{10}(1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})})$.

The complexation of the ligand with Zn^{2+} ions was studied spectrophotometrically. The ligand and complex spectra were recorded using a 2800 UV/Vis spectrophotometer (Unico, USA). The comparison solution was DMSO-water ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}:\omega_{\text{DMSO}} = 10:90$), the thickness of the cuvette was 1 cm.

The fluorescence spectra of HL solutions and its complex were recorded using LS 55 luminescent spectrophotometer (Perkin-Elmer, UK) at optimal wavelengths selected for each compound minus the background of the solvent. Spectra were recorded in the wavelength range from 200 to 800 nm.

The frequency of data collection was 0.5 nm. The error in determining the wavelength of the maximum fluorescence intensity did not exceed 1 nm. The sizes of the cuvette, excitation and emission gaps were 1 cm, 10 and 20 nm respectively.

MALDI mass spectra were obtained at the CCDU of Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine by the method of matrixless laser desorption/ionization using the "Autoflex II" device (Bruker Daltonics, Germany). The experiments were carried out in the reflex mode of positive and negative ions registration in the mass range 0–1500 m/z. For mass spectroscopic experiments, aliquots of 1 μ l of methanol solutions of the studied compounds with a concentration of 1 mg/ml were applied to a standard steel substrate and left to dry completely, after which they were placed in the working area of the device. Data was processed using Flex Analysis software (Bruker Daltonics, Germany).

The equilibrium geometry of the studied compounds in the singlet electronic state was optimized by the density functional method (DFT) using the B3LYP hybrid functional [9, 10] in the SBKJC basis [11]. All calculations at the DFT theory level were performed within the framework of the Firefly v.8.1.1 software package [12].

3-(2-Pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole is characterized by high hydrophobicity ($\log P = 4.1 \pm 0.1$) and is practically insoluble in water, therefore, further study of its physicochemical properties were carried out in water–DMSO medium ($\omega_{\text{H}_2\text{O}}$: $\omega_{\text{DMSO}} = 10:90$). Based on the obtained titration curves of this ligand in a water–

DMSO solution, it was found that the exponent of its first formal dissociation constant (pK_1^f) is 3.31 ± 0.05 . This value is responsible for the dissociation of protonated nitrogen in the pyridine ring. Dissociation of the N–H in triazole fragment occurs in a strongly alkaline medium at $\text{pH} > 10$ (the found value of $pK_2^f = 10.2 \pm 0.1$).

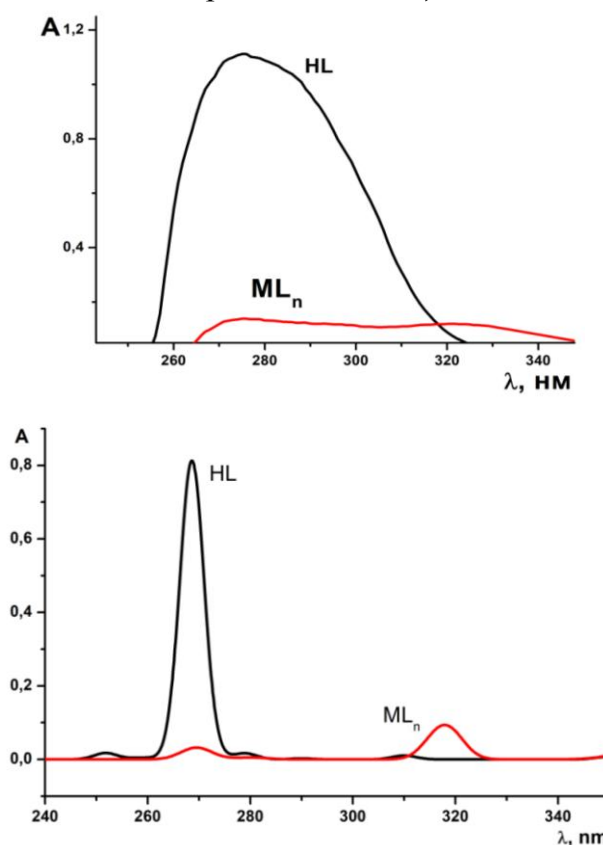


Fig. 1. Absorption spectrum of 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole and its complex with Zn^{2+} . $C = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $\text{pH} 2.5$. (top – experimental, bottom – calculated).

The absorption spectrum of 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole is characterized by one intense band with a maximum at 275 nm, which corresponds to π - π^* transitions inside the ligand chromophore system (fig. 1). The molar ex-

tinction coefficient of the ligand is $\varepsilon^{275} \approx 1 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The complexation of

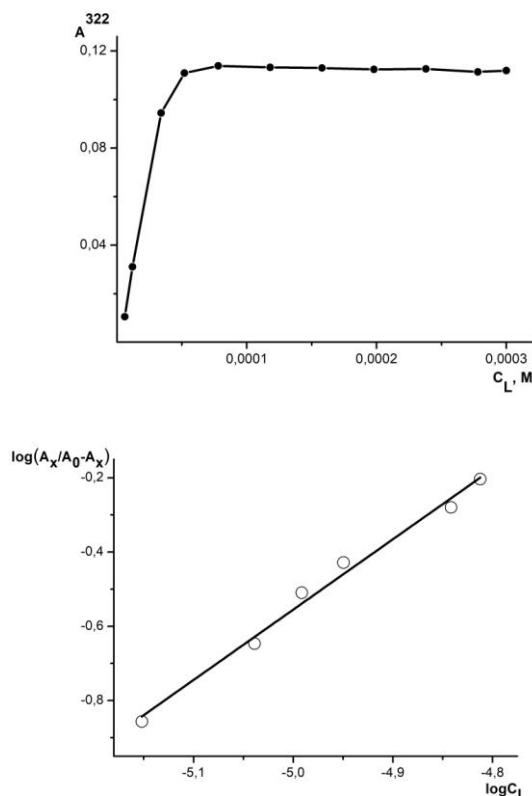


Fig. 2. Graphical determination of the composition and stability of the complex 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole with Zn (II) by the equilibrium shift method. $C_{\text{Zn}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $C_{\text{HL}} = 0\text{--}3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH 2.5. The linear regression equation: $\log(A_x/A_0 - A_x) = (8.9 \pm 0.5) + (1.9 \pm 0.1) \cdot \log C_L$; $r^2 = 0.987$, where A_x is the optical density at a given point of the saturation curve, A_0 is the optical density at which full binding of the central ion to the complex is achieved, C_L is the total concentration of the ligand.

3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1, 2,4-triazole with Zn^{2+} ions is accompanied by a slight bathochromic shift of this band ($\Delta\lambda \approx 4 \text{ nm}$) and the appearance of another absorption band in the long-wa-

velength region of the spectrum $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ (fig. 1), which appears due to electron transfer from the ligand to the central ion. The molar absorption coefficients of these bands are: $\varepsilon^{278} \approx 1.3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $\varepsilon^{322} \approx 1.2 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively.

In the absorption spectrum of the ligand, calculated in the vacuum approximation, there is one absorption band with a maximum at 268 nm. In the calculated absorption spectrum of the zinc complex, two bands are observed at 270 and 318 nm. It should be noted that the calculated curves of the absorption spectra in the form of intensity agree well with the experimental data.

Using the equilibrium shift method, it was shown that in the presence of an excess amount of ligand in a DMSO–water solution, a coordination compound with M:L ratio of 1:2 is formed (fig. 2). The logarithm of the stability constant of this complex is approximately 8.9 ± 0.5 .

The fluorescence spectra of the HL solution in DMSO show an intense band with a maximum at 454 nm, and in the excitation spectrum — at 294 nm (fig. 3).

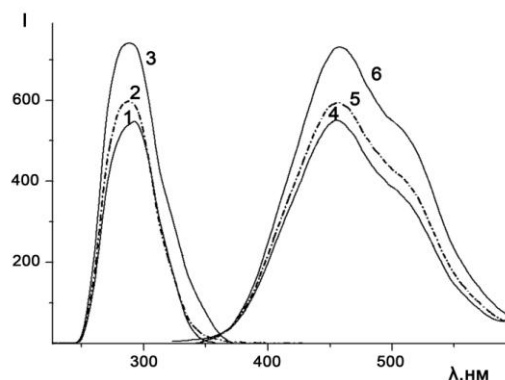


Fig. 3. Excitation (1–3) and fluorescence (4–6) spectra of solutions of ligand (1, 4) and complex (2, 3, 5, 6) in DMSO–water. $C_{\text{ligand}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (1, 4), $C_{\text{complex}} (\text{M}) = 1.5 \cdot 10^{-7}$ (2, 5), $3 \cdot 10^{-7}$ (3, 6).

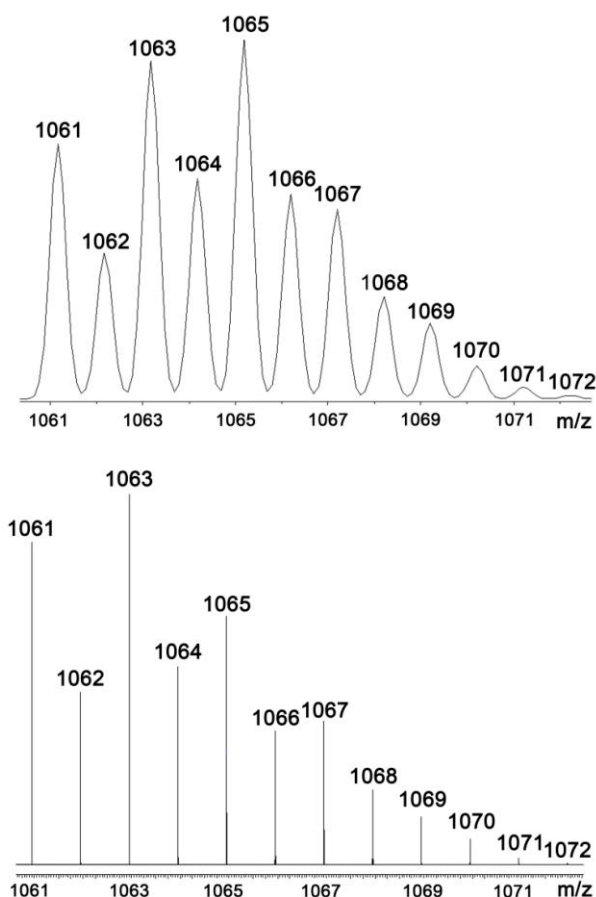


Fig. 4. The mass spectrum registered in MALDI (a) and the calculated (b) isotopic pattern of the molecular ion $[\text{Zn}_2(\text{L})_3]^+$

Also, a slight bathochromic shift of the fluorescence spectrum of the complex with respect to the ligand fluorescence spectrum ($\Delta\lambda = 4 \text{ nm}$) is observed. The maximum fluorescence intensity of the complex in the excitation spectra is observed at 287 nm, in the emission spectra — at 458 nm.

In the mass spectrum of the zinc complex, a small number of low-intensity peaks with masses of 218, 334, and 396 Da are observed. The peak at 334 Da corresponds to the formation of a quasimolecular ion for-

med by a ligand molecule and a sodium cation $[\text{HL}+\text{Na}]^+$. In addition, in the mass spectrum there is a more intense peak with a mass of 1061 Da (fig. 4). The isotopic pattern corresponding to this peak indicates the presence of two zinc atoms and three ligands in the molecular ion — $[\text{Zn}_2(\text{L})_3]^+$. The presence of such a molecular ion in the mass spectrum indicates that the complex contains a binuclear fragment, which with a most likely has the composition $\text{Zn}_2(\text{L})_4$.

The ^1H NMR spectrum of the studied coordination compound in the $\text{DMSO}-d_6$ solution has a number of features that distinguish it from the ligand spectrum (fig. 5). First, in the spectrum of the complex there is no signal of the triazole proton, as well as signals of the methyl group protons from the acetate ion.

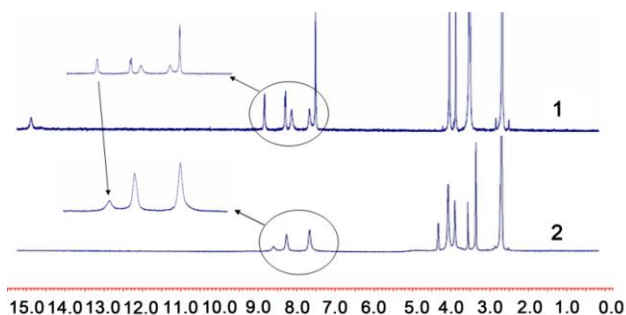


Fig. 5. ^1H NMR spectrum of HL (1) and $\text{Zn}_2(\text{L})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ (2) (spectra measured in $\text{DMSO}-d_6$). The arrow indicates the signal of the α -pyridine proton

This indicates that the ligand is included in the complex in deprotonated form, resulting in the formation of a molecular complex. The second difference is a noticeable

broadening of proton signals in the ^1H NMR spectrum of the complex, compared with the spectrum of an uncoordinated ligand, which is typical for zinc complexes with derivatives of 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole and, most likely, is due to complex lability [13]. Thirdly, the signal of the α -pyridine proton in $\text{Zn}_2(\text{L})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ is at 8.4 ppm, while in HL the signal of this proton is at 8.7 ppm. The difference in 0.3 ppm means the coordination of the ligand through the nitrogen of the pyridine ring. Based on the foregoing, we can make an unambiguous conclusion about the bidentate-chelate coordination of the ligand by zinc ion.

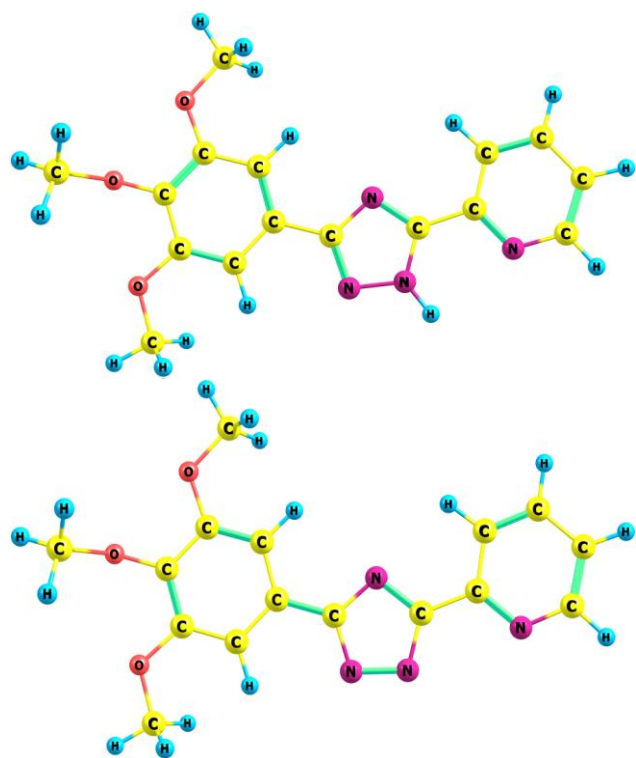


Fig. 6. Equilibrium geometry of 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole (1) molecule and anion (2) calculated using the DFT method with B3LYP functional in SBKJJC basis

It should be noted that methanol proton signals are also present in the ^1H NMR spectrum. Based on their integrated intensity, the results of CHN analysis and the results of mass-spectrometric studies for the resulting complex, we can propose the following composition — $\text{Zn}_2(\text{L})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$.

The calculation of the ligand ground state structure by the DFT method showed that the calculated geometry agrees well with the experimental data of X-ray diffraction analysis [14]. Fig. 6 shows the calculated equilibrium configurations of HL and L^- . For the ligand and its anion, the total energies of the molecules were calculated, which amounted to -187.1293 a.u. and -186.5783 a.u. Based on these data, the energy of deprotonation of the ligand is 0.551 a.u. (1446.65 kJ/mol).

Based on the assumption of binuclear structure of the zinc complex, the equilibrium configurations and total energies for particles $(\text{Zn}(\text{HL})_2)^{2+}$ ($E = 600.0003$ a.u.), ZnL_2 ($E = -599.2812$ a.u.) and Zn_2L_4 ($E = -1198.5947$ a.u.) were calculated (fig. 7). Dimerization energy according to the formula $\Delta E = \sum E_{\text{full}}(\text{reaction products}) - \sum E_{\text{full}}(\text{reagents})$ is -0.0323 a.u. (-84.79 kJ/mol).

It is known that the HOMO energy describes electron-donor properties, while the LUMO characterizes electron-acceptor properties. The HOMO–LUMO orbital schemes for the ligand and zinc complex are presented in fig. 8. In the ligand, the electron density of the HOMO is localized on 3,4,5-trimethoxybenzene and partially triazole fragments. At the same time, LUMO is localized on pyridine and partially triazole fragments. A similar picture is observed for the complex. The difference is that the

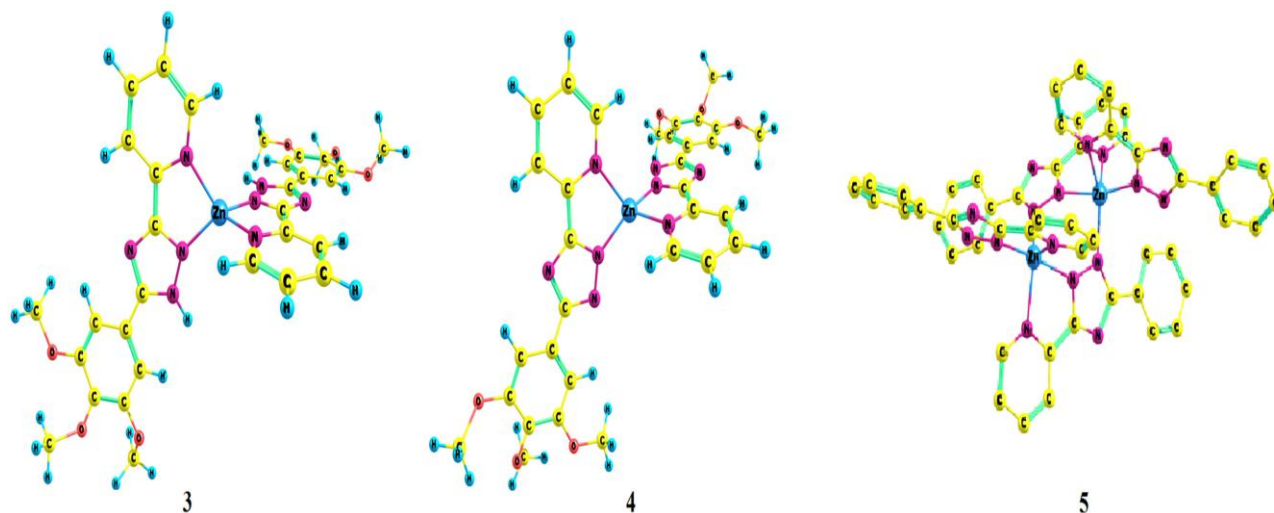


Fig. 7. Equilibrium geometry $(\text{Zn}(\text{HL})_2)^{2+}$ (3), ZnL_2 (4) and Zn_2L_4 (5) calculated using the DFT method with the B3LYP functional in the SBKJC basis. (Hydrogen atoms and methoxy groups for 5 are not shown to simplify the figure)

localization of electron density is observed in two “separate” ligand molecules. The widths of the energy gaps for the ligand and complex are 3.73 and 3.31 eV, respectively.

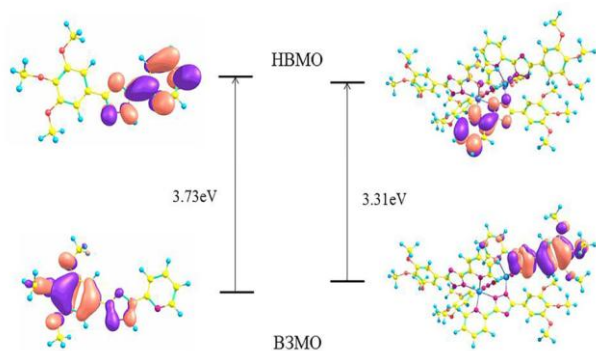
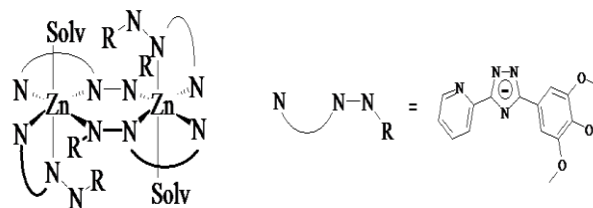


Fig. 8. Diagram of the boundary molecular orbitals for L and Zn_2L_4

Based on the totality of the obtained data, we proposed the structure of the $\text{Zn}_2(\text{L})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ complex in which the ligands are in bidentate-chelate coordination and only two of them are bridged:



CONCLUSION. It was found that 3-(2-pyridyl-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole is a highly hydrophobic ligand, which in a wide pH range (4–10) is in molecular form, characterized by high molar absorption coefficient and intense fluorescence. As a result of the complexation of this ligand with zinc ions, a bidentate chelate complex $\text{Zn}_2(\text{L})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ is formed, which also exhibits intense fluorescence at $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}} \approx 458 \text{ nm}$. Based on the density functional method, the equilibrium geometry of the ground electronic state of both the ligand and the zinc complex is determined. Such physicochemical properties of the ligand and

its complex with zinc confirm the prospects of using 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole as an analytical reagent for determining the trace amounts of zinc ions.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПЛЕКСУ ЦИНКУ З 3-(2-ПИРИДИЛ)-5-(3,4,5-ТРИМЕТОКСИФЕНІЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Д. М. Хоменко^{1*}, Р. О. Дорошук¹, В. С. Старова¹, І. В. Распертова¹, О. В. Севериновська², Р. Д. Лампека¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ, 01033, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

*e-mail: dkhomenko@ukr.net

Розроблено методику синтезу комплексу цинку з хелатуючим лігандом 3-(2-піридил)-5-(3,4,5-триметоксифеніл)-1,2,4-триазолом. Методом функціоналу густини з функціоналом B3LYP в базисі SBKJCS визначено рівноважну геометрію основного електронного стану молекули ліганду та комплексу цинку. Також охарактеризовано фізико-хімічні властивості ліганду: $\log P = 4.1 \pm 0.1$, $pK^f_1 = 3.31 \pm 0.05$, $pK^f_2 = 10.2 \pm 0.1$, $\epsilon^{275} \approx 1 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Показано, що комплексоутворення супроводжується збільшенням інтенсивності флуоресценції, для комплексу $\lambda^{em}_{max} \approx 458$ нм. Спектр поглинання комплексу характеризується двома смугами з максимумами при 278 нм ($\epsilon^{278} \approx 1.3 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) та 322 нм ($\epsilon^{322} \approx 1.2 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹).

Ключові слова: 1,2,4-триазол, цинк, флуоресценція, теорія функціоналу.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСА ЦИНКА С 3-(2-ПИРИДИЛ)-5-(3,4,5-ТРИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

Д.Н. Хоменко^{1*}, Р.А. Дорошук¹, В.С. Старова¹, И.В. Распертова¹, О.В. Севериновская², Р.Д. Лампека¹

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 60, Киев, 01033, Украина

² Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

*e-mail: dkhomenko@ukr.net

Разработана методика синтеза комплекса цинка с хелатирующим лигандом 3-(2-пиридил)-5-(3,4,5-триметоксифенил)-1,2,4-триазолом. В рамках метода функционала плотности, с функционалом B3LYP в базисе SBKJCS, определена равновесная геометрия основного электронного состояния молекулы лиганда и комплекса цинка. Также охарактеризованы физико-химические свойства лиганда: $\log P = 4.1 \pm 0.1$, $pK^f_1 = 3.31 \pm 0.05$, $pK^f_2 = 10.2 \pm 0.1$, $\epsilon^{275} \approx 1 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Показано, что комплексообразование сопровождается увеличением интенсивности флуоресценции, для комплекса $\lambda^{em}_{max} \approx 458$ нм. Спектр поглощения комплекса характеризуется двумя полосами с максимумами при 278 нм ($\epsilon^{278} \approx 1.3 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) и 322 нм ($\epsilon^{322} \approx 1.2 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹).

Ключевые слова: 1,2,4-триазол, цинк, флуоресценция, теория функционала плотности.

REFERENCES

1. Steed J., Atwood J. Supramolecular Chemistry (John Wiley & Sons, 2009) ISBN-13: 978-0470512340.

2. Walkup G., Burdette S., Lippard S., Tsien R. A New Cell-Permeable fluorescent probe for Zn^{2+} . *Journal of the American Chemical Society*. 2000. **122**: 5644.
3. Maruyama S., Kikuchi K., Hirano T., Yasuteru U., Nagano T. A novel, cell-permeable, fluorescent probe for ratiometric imaging of zinc ion. *Journal of the American Chemical Society*. 2002. **124**: 10650.
4. Domaille D., Que E., Chang C. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals. *Nature Chemical Biology*. 2008. **4**: 168.
5. Zakharchenko B.V., Khomenko D.M., Doroshchuk R.O., Severinovskaya O.V., Starova V.S., Raspertova I.V., Lampeka R.D. Synthesis, structure and spectral properties of the complex of palladium (II) with 3-(2-pyridyl)-5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-1,2,4-triazole. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. **82** (7): 28.
6. Kimura E., Koike T. Recent development of zinc-fluorophores. *Chemical Society Reviews*. 1998. **27**: 179.
7. Khomenko D.M., Doroshchuk R.O., Lampeka R.D. Synthesis and structure of coordination compounds of palladium with 5-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole- α -acetic acid ethyl ester. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2009. **75** (7): 30.
8. Skopenko V.V., Savransky L.I. Coordination chemistry. K.: Lybid, 1997, 336 p. [in Ukrainian].
9. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*. 1993. **98**: 5648.
10. Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*. 1988. **37**: 785.
11. Frisch M., Pietro W., Hehre W., Binkley J., Gordon M., DeFrees D., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *Journal of Chemical Physics*. 1982. **77**: 3654.
12. Granovsky A. (2015) Firefly version 8.1.1, build number 9295, Compiled 31 Aug 2015. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
13. Khomenko D.M., Doroshchuk R.O., Lampeka R.D. A NMR spectroscopic and X-Ray diffraction study of coordination compounds of zinc with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole derivatives. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2012. **78** (7): 45.
14. Kharlova M., Piletska K., Domasevitch K., Shtemenko A. Crystal structure of bromido-*fac*-tricarbonyl[5-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-3-(pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,4-triazole- $^2N^2$, $^3N^3$]rhenium (I) methanol monosolvate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.* 2017. **73**: 484.

Надійшла 08.05.2020

O.S. Berezhnytska^{1,2*}, N.B. Ivakha^{1, 2}, O.O. Rohovtsov¹, O.K. Trunova¹

SYNTHESIS AND RESEARCH OF LANTHANIDE-CONTAINING HYBRID MATERIALS BASED ON POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANES

¹ V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine
Akad. Palladin Avenue, 32/34, Kyiv, Ukraine, 03142.

² National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», 37, Prosp. Peremohy, Kyiv, Ukraine, 03056.

* e-mail: berezhnytska@gmail.com

New hybrid materials were synthesized based on metacacetoacetophenone neodymium (III) and erbium (III) and polyhedral oligomeric silsesquioxane POSS formula $C_{24}H_{72}Cl_8N_8O_{12}Si_8$. A warehouse has been put in place for a new synthesis. The position of the bands in the IR spectra indicate the formation of a hybrid structure of the composition POSS-[Ln(mphpd)₃]₄. The shape, position, displacement and splitting of the spectral bands in the electronic spectra and diffuse reflectance spectra indicate the passage of the processes of complexation and the formation of complexes of non-cubic symmetry with coordination number 8. The shift of the bands of supersensitive indicates both additional coordination of nitrogen atoms of the silsesquioxane molecule and some deformation of the coordination polyhedron, which is due to steric difficulties. The results of EDX analysis, the method of dynamic light scattering and microphotographs are consistent and indicate the nanodispersity of the obtained systems.

K e y w o r d s: complexes, hybrid structure, luminescence materials, emission, nanosystems.

INTRODUCTION High luminescent characteristics of lanthanide compounds have been of interest to researchers for many years in a row. [1-4]. Oxides, salts and complexes of lanthanides intercalated into polymer matrices, hybrid systems, homo- and copolymers based on monomeric metal complexes are used as precursors of luminescent materials. Each of these areas is relevant. However, the requirements for materials are growing every year: mechanical stability, chemical inertness, thermal stability, high emission characteristics, etc. None of the existing materials can fully meet the requirements. Therefore, there is a need for targeted synthesis of such compounds and the establishment of composition-property correlations. Previous studies [5, 6] have shown the possibility of targeted synthesis of

© O.S. Berezhnytska, N.B. Ivakha, O.O. Rohovtsov, O.K. Trunova, 2020

compounds with high emission characteristics. Obtaining homopolymers on the basis of monomeric metal complexes allows not only to obtain chemically homogeneous materials, but also to increase the efficiency of luminescence tenfold. On the other hand, the possibility of obtaining copolymers based on industrial monomers, such as styrene, vinylcarbazole, methyl methacrylate allows to influence the properties and change them by adjusting the ratio of metal complex: monomer. It was found that the luminescence intensity, surface morphology and stability of the material depend on the structure of the industrial monomer. However, due to the volume of organic monomer molecules, they can shield the emitting centers while reducing the emission intensity. In addition, polymers are prone to agglomeration with the formation of globular structures. Therefore, another approach to obtaining functional nanomaterials is of interest, namely the synthesis of hybrid structures based on metal complexes. The role of the matrix is to form a spatial structure, and the complex has special properties. Fixation of complexes on the matrix can occur in two ways. For example, due to the physical interaction of components by precipitation, spraying, sorption, microencapsulation, dispersion, etc. complex on the media. In this case, the functional component is usually linked to the matrix through physical interaction. In the formation of organo-inorganic materials with different morphology as an organic matrix often use mesh polymers, in which inorganic components act as fillers dispersed in polymers. To obtain such systems use sol-

gel technologies [7], which allow to obtain materials with nanodispersed inorganic phase at the molecular level. The materials formed by this method are polydisperse in size and heterogeneous in chemical composition, which of course impairs their properties [8]. In another variant, the complex is fixed by covalent bonds. At the same time, a careful selection of both the ligand and the matrix comes to the fore. Functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) are proposed as a matrix. Hybrid materials based on POSS are quite easy to synthesize, they have high thermal and optical properties. One of the current directions in the creation of organo-inorganic is the selection of methods for obtaining nanostructuring agents that are able to be covalently attached to the matrix at the molecular level. This approach allows you to purposefully synthesize materials with different ratios of components and influence the properties of the final product [9-11]. Octahedral POSS of the general formula $R_8S_8O_{12}$ [12-14] seem to be especially promising compounds for the creation of hybrid organo-inorganic systems. Such molecules consist of a central inorganic nucleus of cubic shape with a size of ~ 1.5 nm and organic substituents R with various reactive groups, which allows for further modification of these compounds. For example, the inserting into such systems of compounds with luminescent properties can increase the emission characteristics. In [15] it was shown that the inserting of nanoparticles into the POSS promotes the growth of electroluminescence in the blue region of the spectrum, despite the fact that the obtained material is not a chemical

interaction but the intercalation of nanoparticles in the POSS matrix. The use of hybrid structures as materials allows to increase the thermal stability of materials [16-18] due to the formation of chain or mesh structures, reduce emission quenching processes and sensitize luminescence due to additional covalent bonds that act as additional linkers.

Since the molecules of the compounds that attach to the surface of the matrix set the properties of the materials, it is paramount to study the properties of such compounds and compare them with the properties of hybrid systems based on them. Previously, complexes of a number of lanthanides with methacroylacetophenone have been synthesized and described [19, 20]. Their structure and spectral-luminescent properties have been studied. The use of these compounds as precursors of hybrid systems is relevant. Therefore, this study is based on the synthesis, establishment of the structure and properties of the system composition POSS-[Er(mphpd)₃]₄ and POSS-[Nd(mphpd)₃]₄.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Synthesis of Ln (III) complexes with methacroylacetophenone (mphpd) was performed by the interaction of metal salts and mphpd sodium salt at a molar ratio of 1: 3 and pH = 8-8.5 in aqueous solutions, a detailed method of synthesis presented in paper [21].

POSS with the formula C₂₄H₇₂Cl₈N₈O₁₂Si₈ was purchased and used without further purification. Hybrid materials were obtained by direct synthesis by the interaction of POSS and β-diketonate complexes of neodymium (III) and erbium

(III) in a mixture of CHCl₃-C₂H₅OH in a ratio of 1: 4, respectively. The synthesized compounds were investigated by elemental analysis, FTIR, electron and fluorescence spectroscopy, thermal analysis, dynamic light scattering and electron microscopy (SEM).

The hydrate composition of the complexes and their thermal characteristics were determined by the DTA method. Thermograms were recorded on a derivatograph Q – 1500 ° D of the system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey in the temperature range 20 - 500°C with a heating rate of 5°C/min. in a platinum crucible in the presence of a carrier (anhydrous Al₂O₃).

IR spectra were recorded on a Specord M80 spectrometer in the range of 400-4000 cm⁻¹ in KBr pellet.

Diffuse reflection spectra in the range 300 - 1100 nm were recorded on a UV-VIS-IR Shimadzu UV-3600 spectrophotometer.

The excitation and luminescence spectra of solid complexes were recorded on a spectrofluorimeter Fluorolog FL 3-22, Horiba Jobin Yvon (Xe-lamp 450 W) with a light filter OS 11, with their subsequent adjustment taking into account the radiation distribution of the xenon lamp and the sensitivity of the photomultiplier tube. The InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, USA) photoresistance was used as a radiation receiver for the IR region when cooled to liquid nitrogen temperature.

The method of dynamic light scattering was used to determine the particle size of complexes dissolved in dimethylformamide at 25°C with Zeta Sizer Malvern.

Microphotographs were recorded on a scanning electron microscope (SEM) Tescan

Mira 3.

The results of EDX analysis indicate a uniform distribution of the metal in the hybrid material. The content of elements (ww,%) in the sample is: carbon 44.35, nitrogen 4.26, oxygen 37.37, sodium 0.42, silicon 11.93, neodymium 1.67.

In the IR spectra of the synthesized hybrid materials in the range of 400–650 cm^{-1} there are oscillation bands that correspond to the valence oscillations of the bonds (Ln-O) and (Ln-N) and the deformation oscillations of the chelate ring. The decrease in intensity compared to the spectra of $\text{Ln}(\text{mphpd})_3$ complexes is due to the appearance of valence oscillations of the Ln-N bond and steric difficulties that arise when the complex coordinates to the sizable siloxane molecule. The presence of additional bands in this region indicates both the unevenness of the bonds in the metal cycle and the appearance of additional oscillations corresponding to the oscillations of the deformation of the Si-O bond (500 cm^{-1} , 660 cm^{-1}). An additional intense broad band appears in the IR spectra, which is characterized by fluctuations in the valence of the Si-O-Si siloxane bond with a maximum of 1050 cm^{-1} . The presence of a wide absorption band in the range of 1500–1700 cm^{-1} , characterized by valence oscillations of $\nu(\text{CO})$ and $\nu(\text{CC})$, confirms the bidentate-cyclic coordination of β -diketonates [22]. The wide band with the highest frequency ($\sim 1540\text{--}1660$ cm^{-1}) includes the superposition of lines consisting of symmetric valence oscillation ($\text{C}=\text{O}$), valence oscillation $\text{C}=\text{C}$ bond, ν_{ph} , asymmetric valence oscillation ($\text{C}-\text{C}$) and deformation oscillations of the amino group.

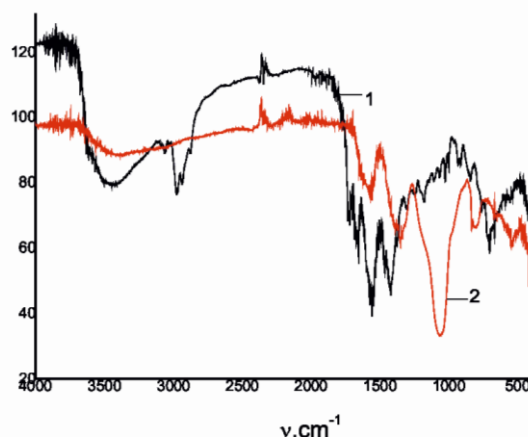


Fig.1 IR-spectra $\text{Nd}(\text{mphpd})_3$ (1), $\text{POSS}-[\text{Nd}(\text{mphpd})_3]_4$ (2)

Thus, the shape and position of the bands in the IR spectra indicate the formation of a hybrid structure of the composition $\text{POSS}-[\text{Ln}(\text{mphpd})_3]_4$.

The absence of bands corresponding to the valence vibrations of water molecules suggests that the coordination of complexes to amino groups occurs due to the substitution of water molecules in the complexes.

The results of thermal analysis indicate the absence of water molecules in the obtained materials and high stability of hybrid structures. The stability of hybrid systems is proportional to the stability of metal polymers, which indicates the chemical rather than intermolecular interaction of siloxane molecules with β -diketonate complexes.

In the electronic absorption spectra of the studied systems, there are bands $\pi \rightarrow \pi^*$ of ligand transitions and bands f-f transitions of lanthanide ion, which are part of the complexes. If in the absorption spectra of the solutions there is a small shift in the maxima of the absorption bands, it indicates the

Table 1

Assignment of lines in diffuse reflectance spectra of neodymium compounds

Transition	Nd _{aq} ³⁺	Nd(mphpd) ₃	POSS-NdL ₃
$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	23064	23255	20920 weak
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$	19560	19520	19531
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$	19157	19050	19065
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2},$ $^2G_{7/2}$	17360	17168	17240
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	14720	14700	14727
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	13513	13400	13420
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4H_{9/2}$	12594	12470	12480
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$	11560	11430	11470

substitution of water molecules in the immediate coordination environment without a significant change in the geometry of the coordination polyhedron [23].

In the spectra of hybrid systems, a stronger splitting of the spectral lines corresponding to supersensitive transitions is observed in comparison with similar bands in the electronic spectra of complexes (Fig.2).

Thus, the absorption band corresponding to the transition $^4I_{9/4} \rightarrow ^2S_{3/2}, ^4F_{7/2}$ is split into 3 components, the absorption band corresponding to the transition $^4I_{9/4} \rightarrow ^4F_{3/2}$ is split into 4 components, which indicates the non-cubic symmetry of the ligand field and slight deformation of the coordination polyhedron of hybrid structures, compared with metal complexes (Table 1). In the [POSS-[Nd(mphpd)₃]₄] spectra, the absorption band corresponding to the $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ transition is difficult to differentiate due to the shift of the charge transfer band due to the replacement of

Table 2

Assignment of lines in diffuse reflectance spectra of erbium compounds

Transition	Er ³⁺	Er(mphpd) ₃	POSS-ErL ₃
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	26585	26309	26525
$^4I_{15/2} \rightarrow (^2G, ^4F)_{9/2}$	24744	24520	24600
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$	22378	22270	22173
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$	20709	20538	20530
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4H_{11/2}$	19334	19190	19250
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$	18570	18450	18426
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	15452	15324	15320
$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	12567	12488	12485

water molecules by the sizable POSS molecule.

The half-width of the supersensitive transition $^4I_{9/4} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ is (-310 cm⁻¹) and (+270 cm⁻¹), the band contains a split shoulder, which probably indicates a high symmetry of the ligand field, but a significant deformation of the coordination polyhedron. The shape and position of the bands in the electronic spectra and diffuse reflectance spectra of POSS- [Nd (mphpd)₃]₄ corresponds to the coordination number 8 [24]. The ratio of the intensities of the absorption bands in the region of supersensitive transitions in the spectra of the crystalline sample at 12480 cm⁻¹ ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4H_{9/2} + ^4F_{5/2}$) and 17240 cm⁻¹ ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$) for POSS-[Nd(mphpd)₃]₄ is 0.83, while for Nd(mphpd)₃ - 0.57, and for the aquacomplex - 1.12, which suggests a decrease in symmetry in the case of a hybrid system compared to the original metal complex and an increase compared to the aqua ion.

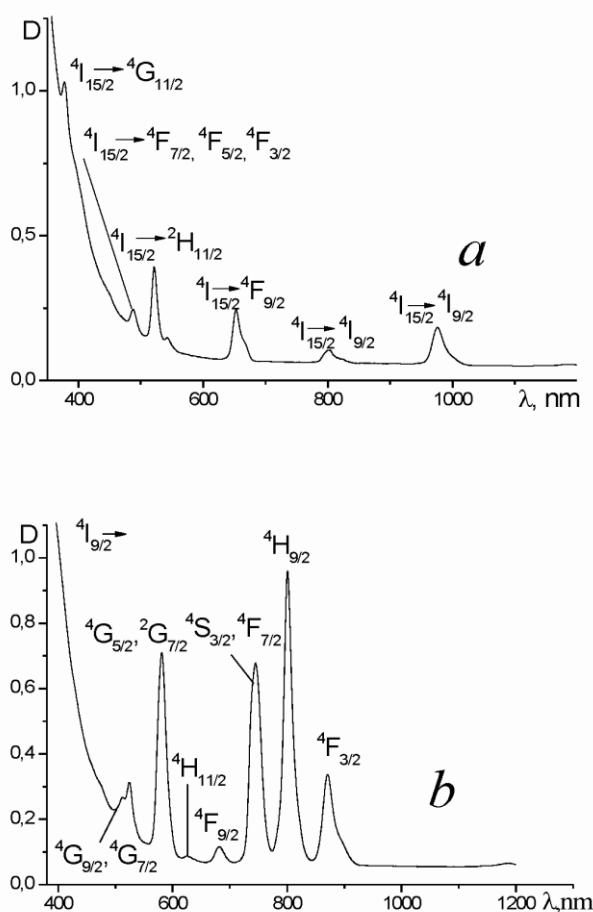


Fig.2 – Diffuse reflectance spectra POSS-Er(mphpd)₃ (a) and POSS-Nd(mphpd)₃ (b)

The shape and position of the bands in electronic spectra and diffuse reflectance spectra practically do not differ, which indicates a similar structure of compounds in solution and in the solid state. In the electronic spectra and diffuse reflectance spectra of Er(III) complexes, a set of bands corresponding to erbium ion transitions from the $^4I_{15/2}$ ground state is observed. The bands $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (520 nm) and $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (377 nm) are the most sensitive to changes in the ligand field (Table 2). As can be seen from

the table, the bands are shifted compared to metal complexes in the short-wavelength region, which indicates the deformation of the coordination polyhedron due to the coordination of the volume molecule of the polyhedral oligomeric silsesquioxane. It should be noted that compared to the bands of the aquaion there is a slight long-wavelength displacement. Thus, hybrid systems occupy an intermediate position in symmetry between aqua and metal complexes.

The shape, position, displacement and splitting of the spectral bands in the electronic spectra and diffuse reflectance spectra indicate the passage of the processes of complexation and the formation of complexes of non-cubic symmetry with coordination number 8. Thus, the presence of insignificant displacements of the absorption bands indicates the invariance of the coordination environment and the geometry of the coordination polyhedron for metal complexes and hydride systems based on them. The shift of the bands of supersensitive transitions in comparison with the spectra of metal complexes indicates both additional coordination of nitrogen atoms of the silsesquioxane molecule and some deformation of the coordination polyhedron, which is due to steric difficulties. According to the set of data from thermal and spectroscopic studies, the structure of the obtained hybrid material can be represented as follows (Fig. 3)

The method of dynamic light scattering shows that the studied systems are polydisperse with a uniform distribution of the dispersed phase in the dispersion medium.

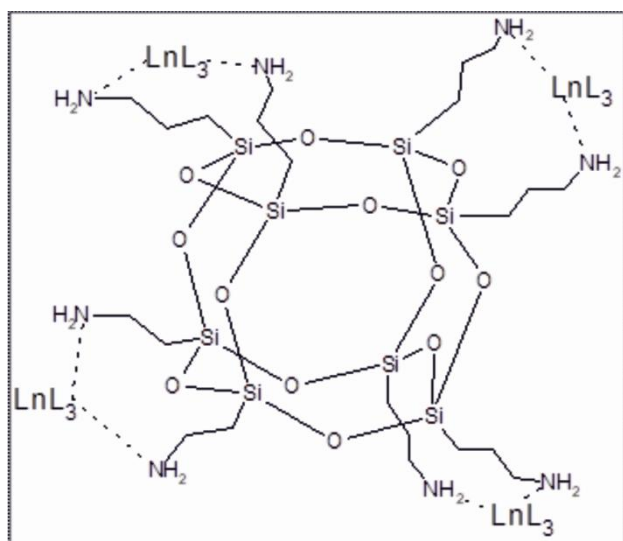


Fig.3 – Approximate structure of the hybrid based on POSS-MPOSS[Ln(mphpd)₃]₄

The predominant particle radius is 20 nm, such particles in the system 97%. In the case of monocomplexes, the particle size was in the range of 30-50 nm. Obviously, the formation of hybrid systems reduces the dispersion of particles, which may be due to the high dispersion of silsesquioxanes, which in turn contributed to changes in surface morphology, shape and size of nanoparticles.

The analysis of microphotographs confirms the conclusions made on the basis of the method of dynamic light scattering and testifies to the nanodispersity of the obtained systems. Microphotographs of hybrids (Fig. 4) differ significantly from previously studied monomeric, metalpolymeric and copolymeric compounds. In microphotographs of metal-polymer and copolymer powders, spherical particles were clearly distinguished, and depending on the structure of the industrial monomer (styrene, vinylcarbazole) their size differed significantly, for compounds based on

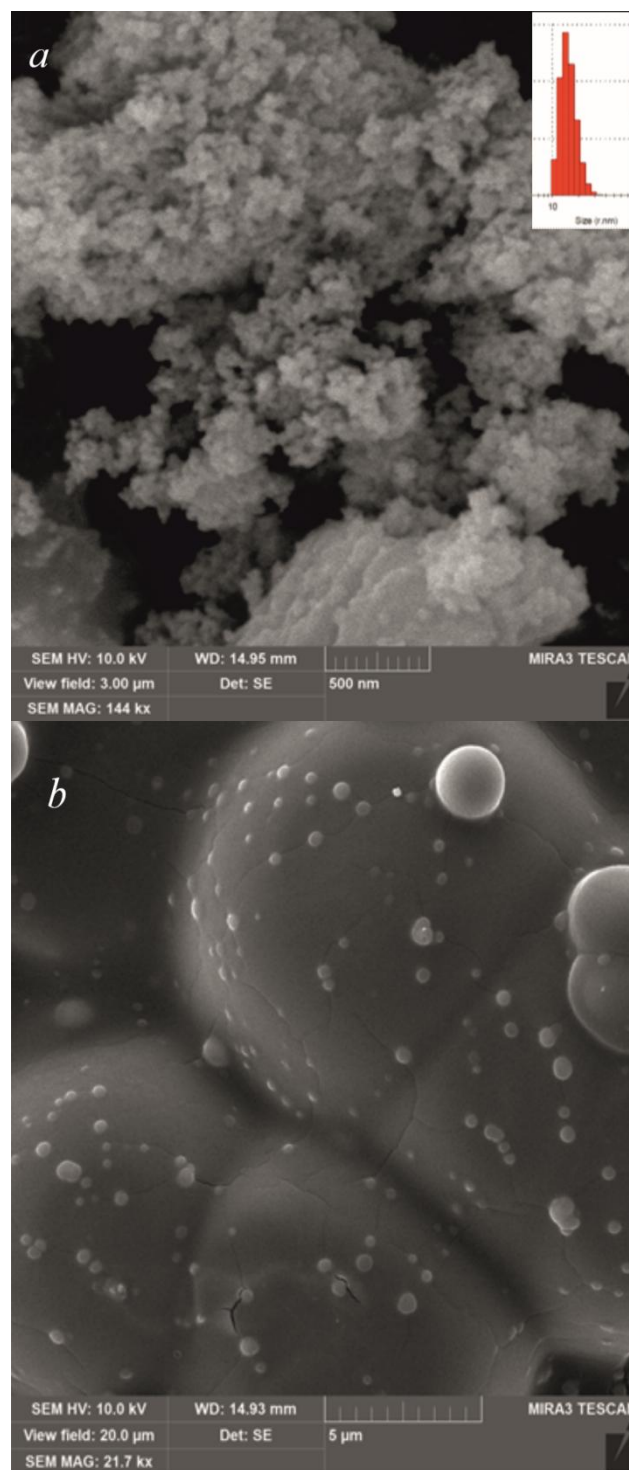


Fig.4 – SEM- Microphotographs of hybrid structures powder (a) and film (b) [POSS-Nd(mphpd)₃]_n

methyl methacrylate was characterized by the formation of a spongy structure [5, 18]. In the case of hybrid systems, we observe significant differences from the previously studied monomeric, metal-polymer and copolymer compounds. Surface morphology also corresponds to amorphous systems, however, this is the only similarity. Loose, spongy, layered homogeneous structure is an intermediate between monomer complexes and metal polymers based on methyl methacrylate. Microphotographs of the film indicate the absence of aggregation. It is known that POSS molecules can be chemically integrated into the structure of the polymer matrix due to the interaction of reactive POSS groups with functional groups of monomers, oligomers and polymers that form the polymer matrix [25]. The same happens in the case of coordination of POSS molecules through functional groups to metal complexes (Fig. 4). The difference between microphotographs of films and powders is due to the different morphology of the surface. Films were obtained by precipitation of solutions with a concentration of $5 \cdot 10^{-4}$ M.

If in the case of powders there is a slight agglomeration, then this process is absent in the films, due to both the degree of dilution of the solutions and the stabilizing effect of the bulk molecules of polyhedral oligomeric silsesquioxanes.

Thus, the results of EDX analysis, the method of dynamic light scattering and microphotographs are consistent and indicate the nanodispersity of the obtained systems. The main idea of the study was to obtain materials with high luminescent properties, so the study of luminescent

characteristics was of considerable interest. For effective luminescence, the energy difference between the triplet level of the ligand and the singlet level of the lanthanide ion should be in the range of 2500-3500 cm^{-1} . Therefore, for the experimental determination of the energy of singlet and triplet levels in the studied β -diketonate complexes, the fluorescence and phosphorescence spectra of gadolinium-containing compounds were studied, which allowed to calculate the energies of triplet levels [26].

Studies have shown that for the Er(III) ion the energy of the singlet level is 18600 cm^{-1} , so the difference between the singlet and triplet level is low, is in the range of 1100-2000 cm^{-1} , which explains the low luminescence efficiency Er(mphpd)₃. It is known that functionalized POSS molecules are able not only to show luminescence, but also to enhance luminescence in the blue region. However, studies have shown that the luminescence intensity of POSS-[Er(mphpd)₃]₄, as well as the metal complex, is low, which indicates that the main contribution to the emission is the coordination fragment (Fig. 5). The expected sensitization effect was not observed, which is due to both energy dependence and shielding of the radiating center by the bulky POSS molecule.

In contrast to erbium complexes, for neodymium compounds the luminescence intensity is quite high (Fig. 6). The luminescence spectrum of POSS-[Nd(mphpd)₃]₄ consists of three bands corresponding to the transitions from the excited level of the Nd(III) $^4\text{F}_{3/2}$ ion to the base level multiples $^4\text{I}_{9/2}$ (878 and 898 nm),

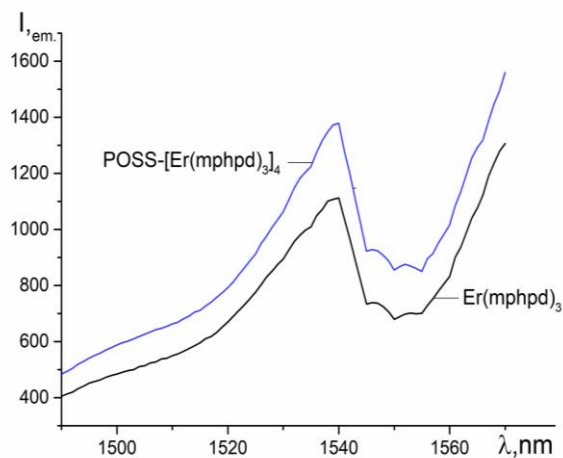


Fig. 5. Luminescence spectra of Er(III) compounds

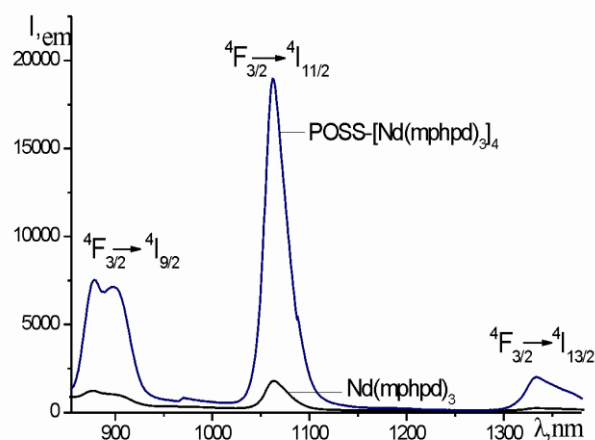


Fig. 6. Luminescence spectra of Nd(III) compounds

$^4I_{11/2}$ (1062 nm) and $^4I_{13/2}$ (1333 nm). The absence of band splitting, which corresponds to the transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, indicates a fairly high symmetry of the complex and the presence of a single coordination center. The transition band $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ is split into two components, which indicates non-cubic symmetry of the ligand field. As can be seen, the maxima of the transitions are slightly shifted to the long-wavelength region, but the band of the most intense transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ is practically not shifted, which indicates the same coordination environment of the central ion in both compounds. As can be seen from the figure, the luminescence intensity of POSS-[Nd(mphpd)₃]₄ is 10 times higher than for neodymium methacrylacetophenoate (III). Thus, obtaining hybrid systems based on coordination compounds of lanthanides (Nd(III), Er(III)) allows to obtain materials with high luminescent characteristics.

CONCLUSIONS. In this work synthesizes new hybrid systems based on the

β -diketonate complexes of lanthanides and polyhedral oligomeric silsesquioxanes, which allows to increase the thermal and chemical resistance of materials. The composition and structure of the synthesized compounds are established. It is shown that the replacement of water molecules in the coordination environment of lanthanide complexes by POSS functional groups allows to obtain hybrid materials for special purposes. It is established that the structure of the coordination polyhedron c.a. it does not change, but only slightly deforms. Analysis of microphotographs and the method of dynamic light scattering indicate the formation of nanosystems with particles of about 20 nm. Microphotographs of the films indicate the stabilizing effect of POSS molecules, which prevents agglomeration. It is shown that these complexes exhibit high luminescence intensity, which allows their use as precursors of luminescent materials. The presence of a large number of emitting centers allows to offer these compounds as markers for the protection of securities.

ACKNOWLEDGEMENT

The team of authors would like to express their gratitude to the colleagues of the A.V. Bohatsky Physico-Chemical Institute of NASU Smola S.S and Rusakova N.V.

The work is done within the theme № III-03-12 (310E) «New inorganic compounds and highly efficient functional materials (physico-chemical basis of design? Heterogeneous-heterophase synthesis, structure, properties)»

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛАНТАНІД-ВМІСНИХ ГІБРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЕДРАЛЬНИХ ОЛІГОМЕРНИХ СИЛСЕСКВІОКСАНІВ

О.С. Бережницька^{1,2*}, Н.Б. Иваха^{1, 2}, О.О. Роговцов¹, О.К. Трунова¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім.В.І.Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

*e-mail: olekberez@gmail.com

Нові гібридні матеріали були синтезовані на основі метакроїлацетофеноату неодиму(III) та ербію (III) та поліедрального олігомерного силсесквіоксану (POSS) загальної формули $C_{24}H_{72}Cl_8N_8O_{12}Si_8$. Встановлено склад та будову синтезованих сполук. В ІЧ-спектрах синтезованих гібридних матеріалів в діапазоні 400–650 cm^{-1} присутні смуги коливань, що відповідають валентним коливанням зв'язків (Ln-O) і (Ln-N) та деформаційним коливанням хелатного кільця. Зниження інтенсивності порівняно зі спектрами комплексів $Ln(mphpd)_3$ обумовлено появою валентних коливань зв'язку Ln-N

та стеричними труднощами, які виникають, при координації молекули силоксану. В ІЧ-спектрах з'являється додаткова інтенсивна широка смуга, характерна для валентного коливання зв'язку Si-O-Si з максимумом 1050 cm^{-1} . Наявність широкої смуги поглинання в діапазоні 1500–1700 cm^{-1} , підтверджує бідентатно-циклічну координацію β -дикетонатів. Таким чином, форма та положення смуг в ІЧ-спектрах вказують на утворення гібридної структури POSS- $[Ln(mphpd)_3]_4$. Форма, положення, зміщення та розщеплення спектральних смуг в ЕСП та ЕСДВ свідчить про проходження процесів комплексоутворення та одержання комплексів некубічної симетрії з К.Ч. лантаніду 8. Наявність незначних за величиною (до 200 cm^{-1}) зміщень смуг поглинання свідчить про незмінність координаційного оточення та геометрії координаційного поліедру для комплексів металів та гібридних систем на їх основі. Зміщення смуг надчутливих переходів порівняно зі спектрами металокомплексів лише вказує на додаткову координацію атомів азоту молекули силсесквіоксану та деяку деформацію координаційного поліедру, що обумовлено стеричними труднощами. Результати EDX аналізу, методу динамічного розсіювання світла та мікрофотографій добре узгоджуються та свідчать про нанодисперсність отриманих систем.

К л ю ч о в і с л о в а: комплекси, гібридні структури, люмінесцентні матеріали, емісія, наносистеми

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАНТАНИД-СОДЕРЖАЩИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ

А.С. Бережницкая^{1,2*}, Н.Б. Иваха^{1, 2}, А.А. Роговцов¹, Е.К. Трунова¹

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина

* e-mail: olekberez@gmail.com

Новые гибридные материалы были синтезированы на основе метакроилацетофеноата неодима(III) и эрбия (III), а также полиэдрального олигомерного силсесквиоксана (POSS) общей формулы $C_{24}H_{72}Cl_8N_8O_{12}Si_8$. Установлено состав и строение синтезированных соединений. В ИК-спектрах синтезированных гибридных материалов в диапазоне 400–650 cm^{-1} присутствуют полосы колебаний, которые отвечают валентным колебаниям связей (Ln-O), (Ln-N) и деформационным колебаниям хелатного кольца. Снижение интенсивности по сравнению со спектрами комплексов $Ln(mphpd)_3$ обусловлено появлением валентных колебаний связи Ln-N и стерическими трудностями, которые возникают при координации силоксана. В ИК-спектрах гибридов проявляется дополнительная интенсивная широкая полоса, характерная для валентного колебания связи Si-O-Si, с максимумом 1050 cm^{-1} . Наличие широкой полосы в диапазоне 1500–1700 cm^{-1} подтверждает бидентатно-циклическую координацию β-дикетонатов. Таким образом, форма и положение полос в ИК-спектрах указывают на образование гибридной структуры POSS- $[Ln(mphpd)_3]_4$. Форма, положение, смещение и расщепление спектральных полос в ЭСП и ЭСДО свидетельствуют о прохождении процессов комплексообразования и получении комплексов некубической симметрии с К.Ч. лантанида 8. Наличие незначительных по величине (до 200 cm^{-1}) смещений полос поглощения свидетельствует о неизменности

координационного окружения и геометрии координационного полиэдра для комплексов металлов и гибридных систем на их основе. Смещение полос сверхчувствительных переходов по сравнению со спектрами металлокомплексов указывает лишь на дополнительную координацию атомов азота молекулы силсесквиоксана и некоторую деформацию координационного полиэдра, обусловленную стерическими трудностями. Результаты EDX анализа, метода динамического рассеивания света и микрофотографий хорошо согласуются и свидетельствуют о нанодисперсности полученных систем.

К л ю ч е в ы е с л о в а: комплексы, гибридные структуры, люминесцентные материалы, эмиссия, наносистемы.

REFERENCES

1. Santos H.P., Gomes E.S., Santos M.V., D'Oliveira K.A., Cuin A., Martins J.S., Quirino W.G., Marques L.F. Synthesis, structures and spectroscopy of three new lanthanide β-diketonate complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Near-infrared electroluminescence of ytterbium (III) complex in OLED. *Inorganica Chimica Acta* 2018. - doi: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.030>
2. Bünzli J.-C. G., Eliseeva S. V. Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New J. Chem.* 2011. **35**: 1165-1176.
3. Ning Y., Zhu M., Zhang J.-L. Near-infrared (NIR) lanthanide molecular probes for bioimaging and biosensing. *Coordination Chemistry Reviews*. 2019. **399**: 213028.
4. Bünzli J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry from old concept to coordination polymers. *J. of Coordination Chemistry*. 2014. <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2014.957201>.

5. Berezhnitska O., Savchenko I., Ivakha N., Trunova O., Rusakova N., Smola S., Rogovtsov O. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymer complexes of Nd(III) with β -dicarbonyl ligands. *Nanoscale Research Letters*. 2017. **12**. (338). 1-8.
6. Savchenko I.A., Berezhnitska A.S., Ivakha N.B., Trunova E.K. New nanosized systems based lanthanide diketonate complexes for OLEDs In book [Springer Proceedings in Physics](#) «*Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications*». 2015. **15685**: 94.
7. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Ushakova G.G Hybrid organo-inorganic binders obtained by sol-gel technology, and their practical use in composite materials. *Proceeding Of KSUCE*. 2010. **2**. 14.
8. Babkina N.V., Martyniuk I.S., Alekseeva T.T. Features of the viscoelastic behavior of organo-inorganic Ti-containing copolymers and interpenetrating polymer networks based on them. *Polymer Journal*. 2013. **35**. 237-242.
9. Aguiar F. P., Costa I. F., Espinola J. G. P., Faustino W.M., Moura J. L., Brito H.F., Paolini T.B., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S. Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenodiaminetetraacetate complexes containing β -diketonateas antennaligands. *Journal of Luminescence*. 2016. **70**. 538–546.
10. Sui Y.-L., Yan B. Luminescent molecular hybrid system derived from 2-furancarboxylic acid and silylated monomer coordinated to rare earth ions. *Applied Surface Science*. 2006. **252**. 4306–4311.
11. Yan B. Lanthanide-Functionalized Metal-Organic Framework Hybrid Systems To Create Multiple Luminescent Centers for Chemical Sensing. *Acc. Chem. Res.* 2017. **50**. 2789-2798.
12. Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers. *Adv. Polym. Sci.* 2006, **201**:225-296. https://doi.org/10.1007/12_077
13. Zhang W., Muller A.H.E. Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsequioxane (POSS). *Progress in Polymer Science*. 2013. **38**. :8: 1121-1162. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.03.002>
14. Zhou H., Ye Q., Xu J. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications. *Mater.Chem.Front.* 2017. **1**: 212-230. <https://doi.org/10.1039/C6QM00062B>.
15. Cho H., Hwang D., Lee J., Jung Y., Park J., Lee J., Lee S., Shim H. Electroluminescent polyhedral oligomeric silsesquioxane-based nanoparticle. *Chem. Mater.* 2006. **18**: 3780-3787. <https://doi.org/10.1021/cm061011f>.
16. Matejka L., Murias P., Pleštil J. Effect of POSS on thermomechanical properties of epoxy-POSS nanocomposites *Eur.Polym.J.* 2012. **48**. 260–274. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.11.009>.
17. Chi C., Li X. Near-Infrared Emissive Lanthanide Hybridized Nanofibrillated Cellulose Nanopaper as Ultraviolet Filter. *Carbohydrate Polymers*. 2018. **186**. 176-183, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.088>.
18. Ma J., Yan B. Novel hybrid materials of lanthanide coordination polymers ion exchanged Mg-Al layered double hydroxide: Multi-color photoluminescence and white color thin film. *Dyes and Pigments*. 2018. **153**. 266-274.

19. Berezhnytska O. S., Ivakha N. B., Trunova O. K., Savchenko I. O., Rusakova N. V. The new NIR-emitting compounds based on β - dicarbonyl ligands. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. **670**. 1. 20–30.
20. . Ivakha N.B, Savchenko I.O., Berezhnytska O.S., Rusakova N.V., Trunova O.K Ytterbium metal polymers as precursors of luminescent materials emitting in the near infrared region. *Applied Nanoscience*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01342-w>.
21. Berezhnytska O.S., Savchenko I.O., Trunova O.K., Rohovtsov O.O., Ivakha N.B. New precursors for producing nanomaterials based on a neodymium complex. *Dopovidi NAS of Ukraine*. 2012. **11**. 132-138.
22. Nakamoto K. Infrared spectroscopy of inorganic and coordination compounds. – M.:Mir. -1991. – 536p.
23. Davydenko N.K., Yatsymirskyi K.B. Patterns of band shift in the spectra of lanthanide ions upon complexation in solutions. *TEC*. 1970. **6**. 5. 620–628.
24. Sinha S. D. Spectroscopic Investigation of Some Neodimium. *Spectrochim. Acta*. 1966. **22**. 57-62.
25. Humenna M.A., Shevchuk A.V., Boichuk V.V., Klymenko N.S., Shevchenko V.V. The influence of chemical nature of the end groups on the structure and properties of amino- and hydroxyl-containing oligomeric silsesquioxanes *Dopovidi NAS of Ukraine*. 2007. **10**.128-134.

Надійшла 12.06.20

Ю. К. Пірський^{1*}, О. М. Лавриненко², О. С. Крупеннікова¹, Ф. Д. Манілевич¹
ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ НА ПОВЕРХНІ НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Крижановського 3, Київ, 03142, Україна

*e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

У роботі одержано наноккомпозити, що склалися з магнетитових частинок, покритих золотом, та досліджено закономірності електрохімічного відновлення на них кисню з лужного розчину. Синтез наноккомпозитів проведено із застосуванням методу ротаційно-корозійного диспергування. Формування частинок композитів відбувалося на поверхні сталевго диска, що обертався, при його контакті з водними розчинами HAuCl_4 на повітрі. Збільшення вихідної концентрації Au^{3+} в дисперсійному середовищі призвело спочатку до зростання кількості кластерів золота на поверхні частинок Fe_3O_4 , а потім до утворення нанорозмірного композиту типу ядро-оболонка — $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$. Показано, що суцільна золота оболонка на поверхні частинок магнетиту має меншу каталітичну активність у реакції електровідновлення кисню, ніж окремі наноккластери золота. В результаті аналізу отриманих кінетичних даних зроблено висновок, що реакція електровідновлення кисню на поверхні наноккомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ є багатостадійною і включає стадію утворення пероксиду водню.

К л ю ч о в і с л о в а: електровідновлення кисню, нанорозмірні композити $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, ротаційно-корозійне диспергування.

ВСТУП. Композити на основі суперпарамагнітних наночастинок магнетиту Fe_3O_4 , вкритих благородними металами, мають унікальні плазмонні, цитотоксичні, суперпарамагнітні та каталітичні властивості, завдяки яким їх широко використовують як функціональні матеріали в біотехнології, біомедицині, хімії, фізиці, енергетиці [1–6]. Наноккомпозитам, що складаються з частинок магнетиту, поверхня яких вкрита золотом у кластерному стані або у вигляді пористої чи щільної

оболонки, притаманна біологічна сумісність, яка у поєднанні з сукупністю інших властивостей відкриває широкі можливості для їхнього практичного використання в терагностиці [7], радіаційній терапії [8], при лікуванні та профілактиці онкологічних захворювань [9], візуалізації зображень магніто-резонансної томографії, сепарації біологічних об'єктів [10] тощо.

Фізико-хімічні методи синтезу оболонкових композитів на основі магнети-

ту, вкритого золотом або сріблом, розглянуто в низці оглядових робіт [11, 12], з яких слідує, що відомі методи одержання таких композитів не завжди є контрольованими та відтворюваними. Тому розвиток нових методів синтезу наночастинок магнетиту та цільової функціоналізації їхньої поверхні благородними металами залишається актуальною задачею [13]. Одним із перспективних методів формування оболонкових нанокompозитів є метод ротаційно-корозійного диспергування (РКД) у системах на основі заліза або сталей [14]. Принцип формування оболонкових структур у таких системах ґрунтується на зародженні на поверхні заліза або сталі первинних частинок шаруватих подвійних гідроксидів $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ (Green Rust), які здатні окислюватися з фазовим перетворенням на частинки магнетиту, що супроводжується відновленням на їхній поверхні благородних металів із дисперсійного середовища [15, 16].

Композити з магнетитовим ядром та оболонкою з благородних металів потенційно можуть бути перспективними каталізаторами електрохімічних процесів, зокрема процесів у паливних елементах [17]. Катодне відновлення кисню на нанокompозитах $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Ag}$ досліджено нами в роботі [18]. Метою цієї роботи є вивчення закономірностей електрохімічного відновлення кисню на поверхні нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, одержаних із застосуванням методу РКД на поверхні сталі при її контакті з розчинами HAuCl_4 на повітрі.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Отримання нанокompозитів із магнетитовим ядром та віднов-

леним на його поверхні золотом проводили за допомогою методу РКД. Основними елементами застосованої для цього експериментальної установки були сталевий (Ст3) диск, закріплений на стержні, з'єднаному з електричним двигуном, та кювета з оргскла, заповнена водним розчином тетрахлорауратної кислоти (HAuCl_4), який слугував дисперсійним середовищем (рис. 1). Сталевий диск на третину від його діаметра був занурений у це середовище і обертався зі швидкістю 2 об/хв. Після проходження через дисперсійне середовище змочена ним поверхня диска вільно контактувала з повітрям. Початковий вміст Au^{3+} у дисперсійному середовищі змінювали від 0.2 до 10.0 мг/л. Сформовані при цьому на поверхні диска нанокompозити $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ позначали як вказано в табл. 1 і випробовували в якості каталізаторів катодного відновлення кисню з 1 М водного розчину KOH .

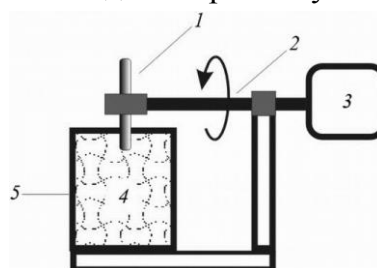


Рис. 1. Схема установки для ротаційно-корозійного диспергування: 1 – сталевий диск, 2 – стержень, 3 – двигун з редуктором, 4 – водний розчин HAuCl_4 , 5 – кювета із оргскла.

Рентгенофазовий аналіз зразків одержаних нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ здійснювали на комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-УМ1 із двома щілинами Солера та фільтрованим випромінюванням кобальтового анода CoK_α .

Таблиця 1

Позначення нанокмполітів Fe₃O₄&Au, сформованих на поверхні сталевого диска, що обертається і проходить через розчин H₂AuCl₄, при різних концентраціях Au³⁺

Позначення каталізаторів	Сформовані нанокмполіти	c(Au ³⁺), мг/л
I	{Fe ₃ O ₄ &Au (0.2)}	0.2
II	{Fe ₃ O ₄ &Au (1.0)}	1.0
III	{Fe ₃ O ₄ &Au (5.0)}	5.0
IV	{Fe ₃ O ₄ &Au (7.0)}	7.0
V	{Fe ₃ O ₄ &Au(10.0)}	10.0

Для детектування рентгенівського випромінювання використовували сцинтиляційний лічильник БДС-6. Сканування проводили зі швидкістю 1 °/хв, граничний кут Вульфа –Брегга становив 80–90°.

СЕМ зображення структур, що утворювались на поверхні сталевого диска після його контакту з розчином H₂AuCl₄, було отримано за допомогою електронного скануючого мікроскопа Tescan Mira 3 LMU (Лабораторія електронної мікроскопії ТОВ «НаноМедТех», Київ).

Для дослідження каталітичної активності отриманих нанокмполітів Fe₃O₄&Au і визначення кінетичних характеристик електровідродження кисню з лужного розчину одержали стаціонарні поляризаційні криві цього процесу на плаваючому газодифузійному електроді (ПГЕ) [19], поверхнево модифікованому досліджуваними нанокмполітами, в 1 М розчині КОН в атмосфері кисню при температурі 20 °С. Вимірювання провели в трьохелектродній електрохімічній комірі, в якій катодна та анодна камери були розділені скляним

фільтром. ПГЕ мав форму таблетки діаметром 10 мм і товщиною 2 мм. Виготовили його із сажі П-803, гідрофобізованої 30 %-ю добавкою політетрафторетилену, шляхом пресування під тиском 2.45 МПа. При цьому в таблетку було впресовано нікелевий дріт як струмовідвід. Одержана таблетка мала масу 200 мг і удавану щільність 0.95 г/см³.

На поверхню таблетки наносили не більше 1 мг/см² досліджуваних нанодисперсних композитів Fe₃O₄&Au і повторювали пресування під тиском 4.9 МПа. Така кількість електрокаталізатора забезпечувала рівнодоступність кисню до поверхні його зерен і кінетичний режим протікання електродної реакції [20]. На електропровідній пористій основі частинки каталізатора утримувалися за рахунок сил адгезії. Кількість нанесеного на ПГЕ досліджуваного каталізатора визначали як збільшення її маси після напрусування частинок каталізатора.

Стаціонарні поляризаційні криві електровідродження кисню на приготованому ПГЕ знімали в потенціостатичному режимі за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 з кроком зміни потенціалу 10 мВ. Потенціал робочого електрода вимірювали відносно хлоридсрібного електрода порівняння. Для реєстрації струму застосовували цифровий мультиметр з USB-інтерфейсом AXIOMET AX - 18В.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2) при синтезі частинок Fe₃O₄&Au окрім складових композиту — магнетиту (файл JCPDS № 19-0629) і золота (файл JCPDS № 02-1095) у реакційній системі проходило утворення фаз оксигідроксидів заліза – гетиту (файл JCPDS № 17-536) та лепідокрокіту (файл

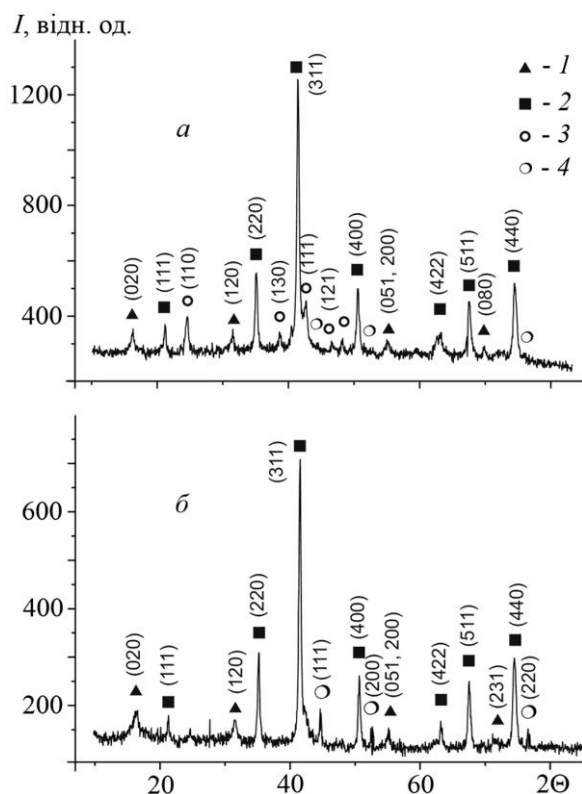


Рис. 2. Дифрактограми продуктів РКД, отриманих на поверхні сталевого диска при його контакті з розчинами HAuCl_4 за початкової концентрації Au^{3+} , мг/л: а – 1, б – 10, де складові композиту: 1 — лепідокрокіт, 2 — магнетит, 3 — гетит, 4 — золото.

JCPDS № 08-0098). Видалення останніх проводили із застосування магнітної сепарації, яка дає змогу відокремити частинки нанокompозиту від продуктів окислення заліза — гетиту і лепідокрокіту. З рис. 2 слідує, що при підвищенні початкової концентрації золота інтенсивність рефлексів магнетиту на дифрактограмах зменшується, а золота — збільшується. Розмір частинок магнетитового ядра складав ~ 25 нм.

На рис. 3 наведено мікрофотографії продуктів РКД, утворених на поверхні

сталі при її контакті з розчином HAuCl_4 двох концентрацій. На рис. 3а видно сферичні частинки нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ на поверхні первинних шаруватих подвійних гідроксидів $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$. На рис. 3б окрім частинок нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ видно пластинки оксигідроксидів заліза.

Аналіз поляризаційних кривих електровідновлення кисню на нанокompозитах

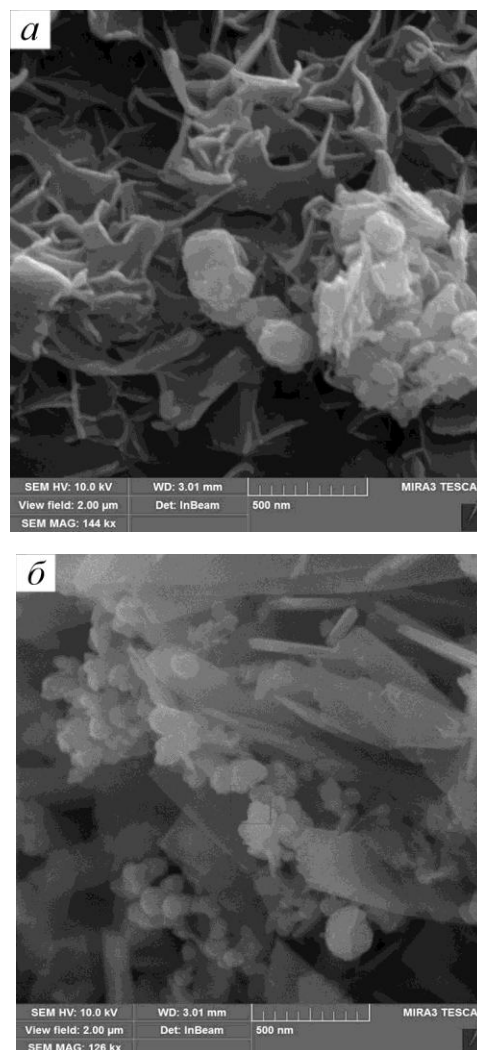


Рис. 3. СЕМ мікрофотографії продуктів РКД, отриманих на поверхні сталевого диска при його контакті з розчинами HAuCl_4 за початкової концентрації Au^{3+} , мг/л: а – 1, б – 10.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ в розчині 1 М КОН, виміряних за допомогою ПГЕ і представлених у напівлогарифмічних координатах (рис. 4.), показав, що каталітична активність таких каталізаторів залежить від кількості золота на їхній поверхні. З рис. 4 видно, що найбільше в позитивну сторону (на 120 мВ) від поляризаційної кривої, одержаної на немодифікованому ПГЕ (сажа Р-803 + 30 % ПТФЕ), зміщена поляризаційна крива, одержана на ПГЕ, поверхнево модифікованому композитом $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au} (1.0)\}$, тоді як найменше зміщена крива, одержана на ПГЕ з композитом $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au} (10.0)\}$. Слід також зазначити, що на кривих, приведених на рис. 4, можна виділити по дві прямолінійні ділянки з різним нахилом, що, вочевидь, зумовлено зміною механізму електродного процесу.

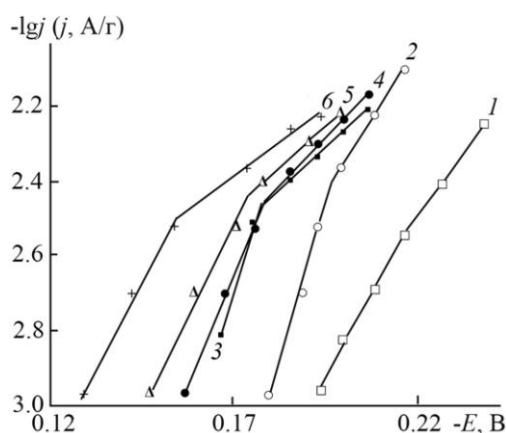


Рис. 4. Потенціостатичні поляризаційні криві відновлення кисню з 1 М розчину КОН на наступних ПГЕ: 1 – сажа Р-803 + 30 % ПТФЕ (основа ПГЕ); 2 – основа + V; 3 – основа + III; 4 – основа + IV; 5 – основа + I; 6 – основа + II.

ржана на ПГЕ, поверхнево модифікованому композитом $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au} (1.0)\}$, тоді як найменше зміщена крива, одержана на ПГЕ з композитом $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au} (10.0)\}$. Слід також зазначити, що на кривих, приведених на рис. 4, можна виділити по дві прямолінійні ділянки з різним нахилом, що, вочевидь, зумовлено зміною механізму електродного процесу.

На рис. 5 приведені залежності потенціалів електровідновлення кисню на ПГЕ, поверхнево модифікованому нанокмполімерами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, від початкової концен-

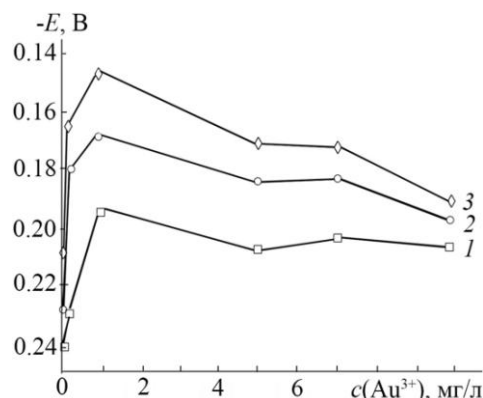


Рис. 5. Залежності потенціалів відновлення кисню на ПГЕ, поверхнево модифікованому нанокмполімерами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, від початкової концентрації Au^{3+} в розчині $\text{H[AuCl}_4]$, в якому їх було отримано, при логарифмі густини струму, $\lg j$ (j, А/г): 1 – 2.6; 2 – 2.4; 3 – 2.2.

були отримані за кількох значень логарифма густини струму. Видно, що на всіх залежностях є максимум при $c(\text{Au}^{3+}) = 1.0$ мг/л, який відповідає найбільшому зміщенню потенціалу газодифузійного електрода в позитивну сторону.

Вочевидь, збільшення концентрації Au^{3+} в розчині $\text{H[AuCl}_4]$ при формуванні нанокмполімерів до 1.0 мг/л приводить до збільшення кількості нанокластерів золота на поверхні Fe_3O_4 і підвищення каталітичної активності одержаних нанокмполімерів в реакції електровідновлення кисню. Однак при подальшому зростанні $c(\text{Au}^{3+})$ понад 1.0 мг/л утворюються наноструктури ядро-оболонка — $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ спочатку з пористою, а потім щільною золотою оболонкою на поверхні магнетиту, що й зумовлює зниження катадітичної активності таких нанокмполімерів.

В результаті оброблення поляризаційних кривих, наведених на рис. 4, було розраховано кінетичні параметри електровідновлення кисню на ПГЕ, поверхне-

во модифікованому дослідженими нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, в 1 М розчині КОН (табл. 2). З таблиці видно, що найбільше значення струму обміну ($8.51 \cdot 10^{-3}$ А/г) було зафіксовано при відновленні кисню на електроді з нанокompозитом $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au} (1.0)\}$, а найменше — на електроді, модифікованому композитом $\{\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au} (10.0)\}$. Збільшення вмісту золота в дисперсійному середовищі при синтезі нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ до 1.0 мг/л привело до зростання струму обміну реакції відновлення кисню на електродах з отриманими композитами, тоді як при подальшому підвищенні концентрації Au^{3+} до 10 мг/л струм обміну на електродах з цими композитами знижувався. Відновлення кисню на ПГЕ з нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, отриманими за малих концентрацій золота в дисперсійному середовищі, протікає, вочевидь, безпосередньо на активних місцях, які являють собою дефекти (катіонні вакансії [21]) у Fe_3O_4 .

Кутові тафелеві коефіцієнти прямолінійних ділянок поляризаційних кривих відновлення кисню на ПГЕ, модифікова-

ному нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, отриманими при вмісті Au^{3+} в дисперсійному середовищі до 5.0 мг/л, знаходяться в наступних діапазонах: $b_1 = 0.048 - 0.060$ В, $b_2 = 0.119 - 0.131$ В, а при відновленні кисню на електродах з композитами, отриманими при $c(\text{Au}^{3+})$ від 7.0 до 10.0 мг/л, $b_1 = 0.042 - 0.061$ В, $b_2 = 0.079 - 0.105$ В.

На підставі розрахованих значень кутових тафелевих коефіцієнтів можна зробити висновок, що відновлення кисню на ПГЕ, поверхнево модифікованому нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, є багатостадійним процесом і включає стадію утворення пероксиду водню, як при відновленні кисню на шпінелях [22]. В області невисоких густин струму, за яких виявлено перші прямолінійні ділянки на кривих $\lg j - E$, відновлення кисню, вочевидь, протікає за механізмом, який включає лімітуючу двохелектронну стадію утворення адсорбованих іонів HO_2^- (адс):



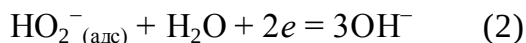
Далі відбувається швидке електрохімічне

Т а б л и ц я 2

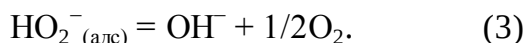
Кінетичні параметри відновлення кисню на газодифузійному електроді, поверхнево модифікованому нанокompозитами $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$

Електрод	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$\partial E / \partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/г}$
		b_1	b_2	
сажа Р-803 + 30 % ПТФЕ (основа ПГЕ)	-0.105	0.060	0.094	$1.89 \cdot 10^{-5}$
основа + I	-0.117	0.060	0.119	$2.91 \cdot 10^{-4}$
основа + II	-0.123	0.059	0.131	$8.51 \cdot 10^{-3}$
основа + III	-0.147	0.048	0.121	$4.26 \cdot 10^{-4}$
основа + IV	-0.138	0.061	0.105	$3.81 \cdot 10^{-4}$
основа + V	-0.153	0.042	0.079	$1.48 \cdot 10^{-4}$

відновлення HO₂⁻_(адс) за реакцією:



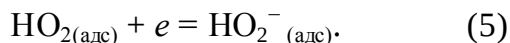
або диспропорціонування за хімічною реакцією:



При зростанні густин струму до значень, які відповідають другим прямолінійним ділянкам на кривих $\lg j - E$, механізм відновлення кисню змінюється і швидкість електродного процесу визначається швидкістю одноелектродної стадії, про що свідчать отримані значення кутового тафелевого коефіцієнта b_2 :



Після швидкого приєднання другого електрона до інтермедіатів HO₂⁻_(адс) утворюються адсорбовані іони HO₂⁻_(адс) за реакцією:



Подальші перетворення іони HO₂⁻_(адс) можуть відбуватися за реакціями (2) або (3).

ВИСНОВКИ. Таким чином, застосування методу ротаційно-корозійного диспергування дозволяє отримувати нанокмпозити на основі магнетиту, вкритого окремими кластерами золота або пористою чи щільною золотою оболонкою. Нанокмпозити Fe₃O₄&Au, в яких золото на поверхні частинок магнетиту знаходиться у вигляді кластерів, ефективно прискорюють електровідновлення кисню з лужного розчину. Утворення щільної золотої оболонки на поверхні наночастинок магнетиту призводить до значного зниження каталітичної активності таких композитів у цій реакції. Оптимальна концент-

рація золота в дисперсійному середовищі, за якої утворюються найбільш активні нанокмпозити Fe₃O₄&Au, становить 1.0 мг/л.

Кінетичні параметри електровідновлення кисню на плаваючому газодифузійному електроді, поверхнево модифікованому нанокмпозитами Fe₃O₄&Au, в 1 М розчині КОН свідчать, що цей процес на такому електроді відбувається стадійно і включає утворення пероксиду водню як проміжного продукту. Багатостадійний механізм електровідновлення кисню змінюється при зростанні густини струму. В області низьких густин струму швидкість електродного процесу визначається швидкістю двоелектронної реакції утворення адсорбованих іонів HO₂⁻_(адс), а після переходу в область високих густин струму лімітуючою стає одноелектронна реакція утворення інтермедіатів HO₂⁻_(адс).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe₃O₄&Au

Ю. К. Пирский^{1*}, Е. Н. Лавриненко², О.С. Крупенникова¹, Ф. Д. Манилевич¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина, *e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua*

В работе получены нанокмпозиты, которые состояли из магнетитовых частиц, покрытых золотом, и исследованы закономерности электрохимического восстановления на

них кислорода из щелочного раствора. Синтез нанокompозитов проведен с применением метода ротационно-коррозионного диспергирования. Формирование частиц композитов происходило на поверхности стального вращающегося диска при его контакте с водными растворами HAuCl_4 на воздухе. Увеличение исходной концентрации Au^{3+} в дисперсионной среде привело сначала к росту количества кластеров золота на поверхности частиц Fe_3O_4 , а затем к образованию наноразмерного композита типа ядро-оболочка — $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$. Показано, что сплошная золотая оболочка на поверхности частиц магнетита имеет меньшую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода, чем отдельные нанокластеры золота. В результате анализа полученных кинетических данных сделан вывод, что реакция электровосстановления кислорода на поверхности нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ является многостадийной и включает стадию образования пероксида водорода.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электровосстановление кислорода, наноразмерные композиты $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$, ротационно-коррозионное диспергирование.

OXYGEN REDUCTION ON THE SURFACE OF $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ NANOCOMPOSITES

Yu. K. Pirsky^{1*}, O.M. Lavrynenko², O.S. Krupennikova¹, F. D. Manilevich¹

¹ V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

² I. M. Frantsevich Institute of Material Science Problems, NAS of Ukraine, 3 Krzhizhanovsky Str., Kyiv, 03142, Ukraine

*e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua

Functional materials based on ferromag-

netics and noble metals are attractive due to their unique optical, catalytic and magnetic properties. Nowadays these materials find their application in various fields of science and technology: medicine, biotechnology, chemistry, physics and energy sector. The aim of the present work is to study the electrochemical characteristics of the oxygen reduction on the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ nanocomposites

The formation of the composite particles took place on the surface of a rotating steel disk which was in contact with HAuCl_4 aqueous solution and air. Initial gold concentration was varied from 0.2 to 10.0 mg/l. Oxygen reduction was studied on a floating gas diffusion electrode (pressed carbon black P803 + 30 % PTFE) with surface, modified by prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}$ nanocomposites, in 1 M KOH solution at 20 °C. Electrochemical measurements were carried out using a PI-50-1.1 potentiostat.

Tafel slopes of the stationary polarization curves $\partial E / \partial \lg j$ of oxygen reduction on the electrode modified by composites formed at $c(\text{Au}^{3+})$ from 0.2 to 5.0 mg/l lay in the ranges: $b_1 = 0.048 - 0.060$ V, $b_2 = 0.119 - 0.131$ V. When nanocomposites were obtained at $c(\text{Au}^{3+})$ from 7.0 to 10 mg/l these values were: $b_1 = 0.042 - 0.061$ V, $b_2 = 0.079 - 0.105$ V. It was concluded that oxygen reduction mechanism is multistep and includes formation of the hydrogen peroxide as intermediate. Obtained b_1 and b_2 values indicate that electrode process mechanism changes when current density grows.

The largest exchange current ($8.51 \cdot 10^{-3}$ A/g) was achieved when electrode was modified by composite formed at $c(\text{Au}^{3+}) = 1.0$ mg/l, whereas when the composite formed at $c(\text{Au}^{3+}) = 10.0$ mg/l was used, the j_0 value was smallest. Perhaps, the increase in the initial Au^{3+} concentration during nanocomposite formation led to an increase in the number of separate gold

clusters on the surface of Fe₃O₄ nanoparticles and to raise of composite catalytic activity. But when $c(\text{Au}^{3+})$ exceeded 1.0 mg/l the core-shell Fe₃O₄/Au composites with compact gold shell were formed. Such core-shell composites had lower catalytic activity in the oxygen reduction than composites with separate gold clusters on the surface of Fe₃O₄ particles.

K e y w o r d s: electroreduction of oxygen, nanosized Fe₃O₄/Au composites, rotational-corrosion dispersion.

ЛІТЕРАТУРА

1. Salihov S.V., Ivanenkov Y. A., Krechetov S. P. et al. Recent advances in the synthesis of Fe₃O₄@Au core/shell nanoparticles // J. Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – **394**. – P. 173–178.
2. Banerjee S., Kumar N.P., Srinivas A., Roy Sh. Coreshell Fe₃O₄@Au nanocomposite as dual-functional optical probe and potential removal system for arsenic (III) from water // J. Hazardous Materials. – 2019. – **375**. – P. 216–223.
3. Kleinauskas A., Kim Jong-Ki, Choi Gi-Hwan et al. Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles for Cancer Theranostics // Rev. Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – **1**, No 4. – P. 27–283.
4. Torres-Lugo M, Rinaldi C. Thermal potentiation of chemotherapy by magnetic nanoparticles // Nanomedicine (Lond). – 2013. – No 10. – P. 1689–1707.
5. Li Y., Liu J., Zhong Y., Zhang J. et al. Biocompatibility of Fe // Int. J. Nanomedicine. – 2011. – **6**. – P. 2805–2819.
6. Ángeles-Pascual A., Piñón-Hernández J. R., Estevez-González M. et al. Structure, magnetic and cytotoxic behaviour of solvothermally grown Fe₃O₄@Au core-shell nanoparticles // Materials Characterization. – 2018. – **142**. – P. 237–244.
7. Efremova M.V., Nalenc Yu.A., Myrovali E, et al. Size-selected Fe₃O₄-Au hybrid nanoparticles for improved magnetism-based theranostics // Beilstein J. Nanotechnol. – 2018. – **9**. – P. 2684–2699.
8. Klein S., Hubner J., Menter Ch, et al. A Facile One-Pot Synthesis of Water-Soluble, Patchy Fe₃O₄-Au Nanoparticles for Application in Radiation Therapy // Appl. Sci. – 2019. – **9**, No 1. – Art. No 15.
9. Félix L. L., Sanz B., Sebastián V, et al. Gold-decorated magnetic nanoparticles design for hyperthermia applications and as a potential platform for their surface-functionalization // Scientific reports. – 2019. – **9**. – Art. No 4185.
10. Landgraf L., Ernst P., Schick I. et al. Antioxidative effects and harmlessness of asymmetric Au@Fe₃O₄ Janus particles on human blood cells // Biomaterials. – 2014. – **35**, No 25. – P. 6986–6997.
11. Лавриненко Е. Н., Долинский Г. А. Наноразмерные композиты core & shell (оксид железа — благородный металл): получение, структура, свойства, перспективы медико-биологического применения // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 3. – С. 3–34.
12. Jahangirian H., Lemraski E.Gh., Webster T.J. et al. A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine // Int. J. Nanomedicine. – 2017. – **12**. – P. 2957–2978.
13. Chauhan R., Basu T. Functionalised Au Coated Iron Oxide Nanocomposites Based Reusable Immunosensor for AFB1 Detection // J. Nanomaterials. – 2015. – **2015**. – Art. ID 607268.
14. Lavrynenko O. M., Pavlenko O. Yu., Shchukin Yu. S. Homogenisation of iron oxide

- dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route // Proceedings of ICANM 2017: International conference & exhibition on advanced and nanomaterials, August 7–9, Toronto, Ontario, Canada. – P. 121–132.
15. Лавриненко О. М., Вембер В. В., Щукін Ю. С. Створення оболонкових наноконструктив на основі Fe(II)–Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів // Вісн. НТТУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». Сер.: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2019. – 1(18). – С. 86–92.
 16. Lavrynenko O. M., Dudchenko N.O., Shchukin Yu. S., Brik O. B. Magnetic properties of nanoparticles formed on the steel surface contacting with aurumbearing water solutions // Proceedings of the IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties. – 2018. – 7, No 1. – 01SPN17.
 17. Wang L., Park H-Y., Lim S. et. al. Core@shell nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles // J. Materials Chemistry. – 2008. – 18, No 23. – P. 2629–2635.
 18. Dolynskiy G. A., Lavrynenko O.M., Krupennikova O. S., Pirskyy Yu. K. Electrochemical concern for biological activity displayed by coreshell type nanocomposites of FeFe₂O₄ & Ag⁰ family // J. Pharmaceutical and Applied Chemistry. – 2017. – 3, No 3. – P. 207–213.
 19. Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах. // Электрохимия. – 1979. – 15, № 4. – С. 527–532.
 20. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). – М.: Наука, 1971.
 21. Трунов А. М., Преснов В.А., Уминский М.В. и др. Электровосстановление кислорода на полупроводниковых катализаторах. Изучение физических и электрохимических свойств сложных окислов никеля и кобальта // Электрохимия. – 1975. – 11, № 4. – С. 552–559.
 22. Ефремов Б. Н., Тарасевич М. Р. Электрокатализа на шпинелях. // В кн. Электрокатализ и электрокаталитические процессы: Сб. научн. тр. – Киев: Наук. думка, 1986.

REFERENCES

1. Salihov S. V., Ivanenkov Y. A., Krechetov S.P., Veselov M. S., Sviridenkova N. V., Savchenko A. G., Klyachko N. L., Golovin Yu. I., Chufarova N. V., Beloglazkina E. K., Majouga A. G. Recent advances in the synthesis of Fe₃O₄@Au core/shell nanoparticles. *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. **394**: 173.
2. Banerjee S., Kumar N.P., Srinivas A., Roy Sh. Core-shell Fe₃O₄@Au nanocomposite as dual-functional optical probe and potential removal system for arsenic(III) from water. *J. Hazardous Materials*. 2019. **375**: 216.
3. Kleinauskas A., Kim J.-K., Choi G.-H., Kim H.-T., Røe K., Juzenas P. Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles for Cancer Theranostics. *Rev. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. **1**: 271.
4. Torres-Lugo M, Rinaldi C. Thermal potentiation of chemotherapy by magnetic nanoparticles. *Nanomedicine (Lond)*. 2013. (10): 1689.
5. Li Y., Liu J., Zhong Y., Zhang J., Wang Z., Wang L., An Y., Lin M., Gao Z., Zhang D. Biocompatibility of Fe. *Int. J. Nanomedicine*. 2011. **6**: 2805.

6. Ángeles-Pascual A., Piñón-Hernández J. R., Estevez-González M., Pal U., Velumani S., Pérez R., Esparza R. Structure, magnetic and cytotoxic behaviour of solvothermally grown $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ core-shell nanoparticles. *Materials Characterization*. 2018. **142**: 237.
7. Efremova M.V., Nalenc Yu.A., Myrovali E., Garanina A.S., Grebennikov I.S., Gifer P.K., Abakumov M.A., Spasova M., Angelakeris M., Savchenko A.G., Farle M., Klyachko N.L., Majouga A.G., Wiedwald U. Size-selected Fe_3O_4 -Au hybrid nanoparticles for improved magnetism-based theranostics. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. **9**: 2684.
8. Klein S., Hübner J., Menter Ch., Distel L.V. R., Neuhuber W., Kryschi C. A Facile One-Pot Synthesis of Water-Soluble, Patchy Fe_3O_4 -Au Nanoparticles for Application in Radiation Therapy. *Appl. Sci.* 2019. **9**: Art. No 15.
9. Félix L.L., Sanz B., Sebastián V., Torres T.E., Sousa M.H., Coaquira J.A.H., Ibarra M.R., Goya G.F. Gold-decorated magnetic nanoparticles design for hyperthermia applications and as a potential platform for their surface-functionalization. *Scientific reports*. 2019. **9**: Art. No 4185.
10. Landgraf L., Ernst P., Schick I., Köhler O., Oehring H., Tremel W., Hilger I. Anti-oxidative effects and harmlessness of asymmetric $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Janus particles on human blood cells. *Biomaterials*. 2014. **35**: 6986.
11. Lavrynenko O.M., Dolynskyi G.A. Nanosized composites core & shell (iron oxide — a noble metal): production, structure, properties, prospects of medical and biological applications. *Nanostructured materials science*. 2011. **3**: 3. [in Russian].
12. Jahangirian H., Lemraski E. G., Webster T. J., Rafiee-Moghaddam R., Abdollahi Ya. A review of drug delivery systems based on nanotechnology and green chemistry: green nanomedicine. *Int. J. Nanomedicine*. 2017. **12**: 2957.
13. Chauhan R., Basu T. Functionalised Au Coated Iron Oxide Nanocomposites Based Reusable Immunosensor for AFB1 Detection. *J. Nanomaterials*. 2015. **2015**: Art. ID 607268.
14. Lavrynenko O. M., Pavlenko O.Yu., Shchukin Yu. S. Homogenisation of iron oxide dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route. *Proceedings of ICANM 2017: International conference & exhibition on advanced and nanomaterials, August 7–9, Toronto, Ontario, Canada*: 121.
15. Lavrynenko O. M., Vember V.V., Shchukin Yu. S. Formation of core&shell type nanocomposites based on the Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxides. *Bulletin of NTTU "KPI them. Igor Sikorsky"». Series: Chemical Engineering, Ecology and Resource saving*, 2019, **1**(18): 86.
16. Lavrynenko O. M., Dudchenko N. O., Shchukin Yu. S., Brik O. B. Magnetic properties of nanoparticles formed on the steel surface contacting with aurum-bearing water solutions. *Proceedings of the IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties*, 2018, **7**: 01SPN17.
17. Wang L., Park H.-Y., Lim S.I-Im, Schadt M.J., Mott D., Luo Ji, Wang X., Zhong Ch.-Ji. Core@shell nanomaterials: gold-coated magnetic oxide nanoparticles. *J. Materials Chemistry*. 2008. **18**: 2629.
18. Dolynskyi G. A., Lavrynenko O. M., Krupenikova O. S., Pirskey Yu. K. Electro-chemical concern for biological activity displayed by core-shell type nanocomposites of $\text{FeFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}^0$ family. // *J. Pharmaceutical and Applied Chemistry*. – 2017. – **3**: 207.
19. Shteinberg G. V., Kukushkina I. A., Bagoetskii V. S., Tarasevich M. R. Kinetics of

- oxygen reduction at disperse carbon materials // *Soviet Electrochem.* – 1979. – **15**: 527. [in Russian].
20. Chizmadzhev Y.A., Markin V.S., Tarasevich M.R., Chirkov Yu.G. Macrokinetics processes in porous media (Fuel cells). (M.: Nauka, 1971). [in Russian].
21. Trunov A. M., Presnov V. A., Uminsky M.V., Rakityanskaya O. F., Bakutina T. S. Kotceruba A. I. Electroreduction of oxygen on semiconductor catalysts. Studying the physical and electrochemical properties of complex oxides of nickel and cobalt // *Soviet Electrochem.* – 1975. – **11**: 552. [in Russian].
22. Efremov B.N., Tarasevich M.R. Electrocatalysis on spinels. In: Electrocatalysis and electrocatalytic processes. Collection of scientific papers. – Kyiv: Naukova Dumka, 1986. [in Russian].

Надійшла 09.06.2020

О. А. Коновал*, А. С. Макаров

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ДИНАМІЧНОЇ В'ЯЗКОСТІ І ТИКСОТРОПІЇ ВИСОКОВ'ЯЗКОЇ НАФТИ ЗА ПРИСУТНОСТІ ВИЩИХ СПИРТІВ ПРИ РІЗНІЙ КОНЦЕНТРАЦІЇ

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України,
Україна, 03142 Київ, б-р Академіка Вернадського, 42, тел. (044) 424-01-96,
e-mail: himikjus@ukr.net

Проведено дослідження динамічної в'язкості нафти родовищ Івано-Франківської області з використанням сивушного масла, що є побічним продуктом спиртових заводів. Встановлено, що добавка сивушного масла у діапазоні 5 – 20% нижче точки текучості (20 °С) практично не впливає на в'язкість нафти і її тиксотропність. Добавка 5-10% сивушного масла може збільшувати динамічну в'язкість нафти при напрузі зсуву до 12 Па у 1,5-2,5 рази. При підвищенні температури ефект зниження в'язкості спостерігається за температури 30 °С, який нівелюється за температури 40 °С. Показано, що системи з сивушним маслом також мають неньютонівський характер течії, що є наслідком вмісту парафінів та їх вкрай низькою розчинністю у нижчих спиртах.

К л ю ч о в і с л о в а: високов'язка нафта, сивушне масло, реологічні властивості, тиксотропність, в'язкопружність.

ВСТУП. У процесі розроблення родовищ «легкої» нафти залишається все менше і менше. Серед розвіданих запасів на сьогодні переважають «важкі» нафти [1]. Оскільки з часом зростає заводнення нафтових родовищ, то при видобуванні нафти використовують трасерні дослідження. Серед маркерів, які використовують, зустрічаються й нижчі спирти, такі як пропанол, бутанол, пентанол [2,3].

Високов'язка (важка) нафта створює чимало проблем при її видобуванні. У

процесі видобування стикаються також із проблемами, що зумовлені міжремонтним періодом свердловин та обладнання, пов'язаного з розробленням надр. Головною причиною виходу з ладу обладнання є наявність у нафті парафінів і смолистих речовин, які більшою мірою перетворюють систему з ідеального розчину на емульсію (органіка з високою молекулярною масою у леткій органіці). Вони ж накопичуються на деталях насосів і транспортувальних трубах, що тягне за собою часті-

© О.А. Коновал, А.С. Макаров, 2020

ші ремонти і, як наслідок, простої.

Не останнім чинником, що впливає на рентабельність виробництва, є транспортування нафти – що вища в'язкість, то більше потрібно енергії на підтримання її в рідкому стані. На практиці такий параметр як в'язкість нафти використовують значно частіше за інші реологічні характеристики. У зв'язку з цим праці багатьох дослідників присвячено вивченню чинників, що впливають на в'язкість нафти. Нафти з густиною 880–980 кг/м³ і в'язкістю 10–100 мПа·с прийнято вважати важкими, а нафти з в'язкістю 100–10000 мПа·с і густиною понад 1000 кг/м³ – надважкими [4].

Зі збільшенням вмісту парафінів у нафті зростає і її температура застигання. А за низьких температур нафта зі вмістом парафінів проявляє різко виражені неньютонівські (в'язко-пластичні, в'язкопружні, тиксотропні) властивості [5].

В'язкопружні властивості деяких нафт вперше було виявлено в 1970-х роках. На той час було добре досліджено в'язкопружні властивості дисперсних систем і полімерів, однак з'ясувалося, що й деякі важкі нафти мають подібні властивості. У праці [6] наведено результати дослідження впливу в'язкопружних властивостей нафти на процес її фільтрації крізь пористе середовище. Автори зазначили, що під час руху нафти крізь пористе середовище, що є складною системою каналів нерегулярної форми, у нафті виникають напруження зсуву, що призводить до збільшення її ефективної в'язкості у пористому середовищі і є основою віднесення її до неньютонівських рідин. Через такі тиксотропні властивості нафти її фі-

льтрація припиняється в пластових зонах, віддалених від свердловин, коли градієнти тисків виявляються недостатніми для руйнування внутрішньої структури в нафті і на початку процесу фільтрації. Цей чинник збільшує обсяг пласта, не залученого до розроблення [7].

Для опису властивостей неньютонівських рідин застосовують параметр ефективної в'язкості η_e . Ефективну в'язкість нафти за різних швидкостей і напруг зсуву описує формула:

$$\eta_e = \tau / \dot{\gamma}, (1)$$

τ – миттєве значення напруги зсуву, Па; $\dot{\gamma}$ – миттєве значення швидкості зсуву, 1/с.

Цей параметр широко використовують у реології, він дає змогу розглядати неньютонівські рідини як системи зі змінною в'язкістю, що залежить від швидкості (напруги) зсуву [8].

Дослідженнями газованої в'язкопружної нафти встановлено, що в'язкопружні властивості газованої рідини істотно впливають на втрату напору. Технологічне питання підтверджує важливість і доцільність розроблення методів регулювання реологічних властивостей таких систем, а саме – зменшення їхньої в'язкості. Використання сивушного масла (СМ) для зниження в'язкості нафти при її видобуванні і транспортуванні може мати сенс, оскільки собівартість такого продукту є низькою.

Метою цієї роботи є визначення впливу концентрації сивушного масла на реологічні характеристики високов'язкої нафти за зміни температури.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для дослідження впливу

на в'язкість нафти використовували сивушне масло наступного складу таблиця 1 (дані виробника).

Т а б л и ц я 1

Склад сивушного масла

Речовина	Вміст, %
Ізоаміловий спирт	47,00
Ізобутиловий спирт	16,40
н-Бутиловий спирт	0,80
н-Пропіловий спирт	18,50
Етиловий спирт	8,20
Метилловий спирт	0,02
Гексиловий спирт та інші вищі спирти	0,35
Пропіонова кислота	0,28
н-Масляна кислота	0,04
н-Валеріанова кислота	0,16
Ефіри	0,79
Альдегіди і кетони	0,42
Інші органічні сполуки	2,05
Вода	5,00

Зразки нафти було взято у різних родовищах Івано-Франківської області. Фізико-хімічні характеристики нафти визначали за допомогою наступних методик: "ГОСТ 2477-2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды", "ГОСТ 11858-66. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ", "ГОСТ 11851-2018 Нефть. Методы определения парафинов", "ГОСТ Р 50802-95 Нефть. Метод определения сероводорода, метили и этилмеркаптанов", "ГОСТ 32463-2013 Нефтепродукты. Определение температуры потери текучести методом автоматического наклона", "ГОСТ 6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей", "ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы опреде-

ления фракционного состава". Результаты випробувань наведені у таблиці 2.

Для подальших досліджень підготовка нафти складалася з наступних етапів: зневоднення, знесолення, стабілізація [9]. Стабілізацію проводили за температури 110–120 °С у колбі Вюрца.

Нафтовмісні системи готували у співвідношеннях: 5 м. ч. СМ і 95 м. ч. нафти, 10 м. ч. СМ і 90 м. ч. нафти, 20 м. ч. СМ і 80 м. ч. нафти, вимішували на магнітній змішувальці при 500 об/хв. за температури 30 °С.

Т а б л и ц я 2.

Характеристики нафти

Параметр	Значення
Густина за 20 °С, г/см ³	0,964
Вміст вільної води, %	–
Вміст кристалогідратної води за Діном – Старком, %	<0,03
Сумарний вміст смол, %	15,66
Вміст лінійних смол, %	3,19
Вміст фенолоформальдегідних смол, %	10,12
Вміст нафтових смол, %	1,20
Вміст асфальтенів, %	0,91
Вміст парафінів, %	0,93
Сумарний вміст сполук сірки, %	1,68
Вміст сірководню (за S ²⁻), %	3,21·10 ⁻⁴
Вміст меркаптанів (по S ²⁻), %	~1,48·10 ⁻⁴
Втрата рухливості за температури, °С	29,8
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	10,085
Механічні домішки, %	0,52
Засоленість води (засоленість нафти), г/см ³	1,0031

Фракційний склад (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °C	Значення, %
До 40	0,295
40–60	1,151
60–90	3,294
90–120	4,34
120–180	4,305
180–230	10,759
230–305	32,692
305–400	19,04
400–450	13,299
> 450 (500)	10,347
Залишок після прожарювання (500 °C)	0,478

Основні реологічні параметри отриманих систем – ефективну в'язкість η і напругу зсуву τ (Па), визначали за допомогою "Rheotest–2" з вимірювальною системою S/S₁ (коаксіальні гладенькі циліндри) у діапазоні швидкостей зсуву $D_r=1,0 - 1312 \text{ c}^{-1}$.

Тепловий ефект застигання нафти зі вмістом 20 мас.% СМ відстежували у термостаті за початкової температури 45 °C і за сталою температурою 10 °C у приміщенні за допомогою двоканального електронного термометра «VOLTcraft PL-125-T2USB» (термопари типу К – хромель-алюмель) упродовж 3-х годин з інтервалом фіксації температури 1с.

Досліджувана нафта є типовою не-ньютонівською рідиною. За реологічними характеристиками це в'язко-пружна система, оскільки в усьому інтервалі зміни напруги зсуву від 1,13 до 129,36 Па (швидкість зсуву 3–1312 c^{-1}) за 30 °C не виявлено лінійної залежності і лише з підвищенням температури до 40 °C і вище за напруги зсуву понад 4,24 Па нафта пово-

диться майже як ньютонівська рідина (рис. 1).

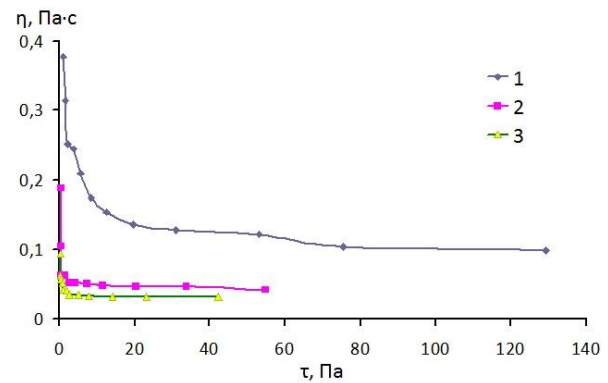


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості нафти від напруги зсуву за температури 30 (1), 40 (2) і 50 (3) °C

Вплив СМ на реологічні характеристики нафти досліджено також за температури, нижчої від точки втрати текучості, а саме за 20 °C. На рис. 2 представлено характерний для подібних систем гістерезис динамічної в'язкості нафти.

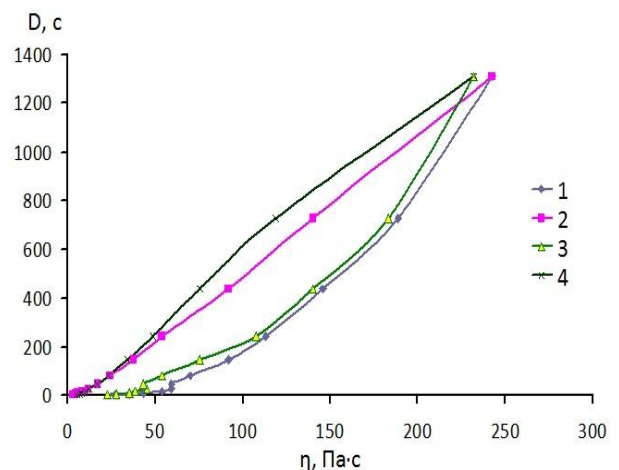


Рис. 2. Динамічна в'язкість нафти за температури 20 °C (1 – прямий хід, 2 – зворотний хід) і за додаванням 10 % сивушного масла (3 – прямий хід, 4 – зворотний хід)

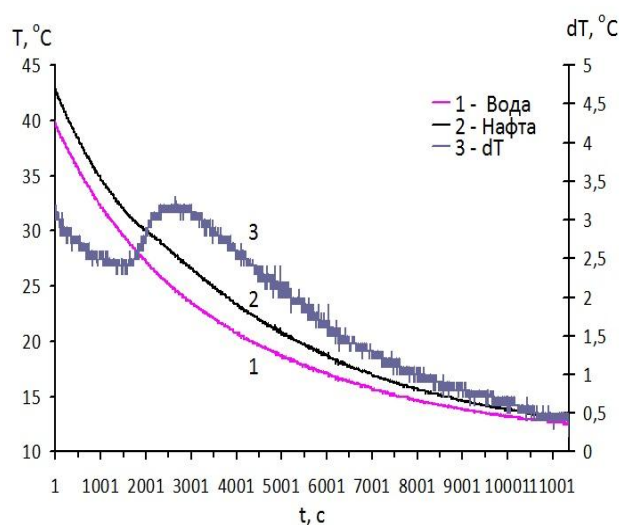


Рис. 3. Динаміка застигання нафти з масовою часткою сивушного масла 20 %

Той факт, що лінія прямого ходу не повторює лінію зворотного ходу, що характерно для рідин, в яких за сталої швидкості зсуву напруга зсуву та ефективна в'язкість зменшуються через поступове руйнування просторової структури [8], свідчить про наявність у нафти тиксотропних властивостей. Присутність СМ майже не змінює напругу зсуву, але незначно збільшує площу петлі гістерезису, що вказує на збільшення тиксотропності системи.

Щоб визначити можливість утворення евтектики і, як наслідок, ідеального розчину нафту з вмістом 20% СМ охолоджували до втрати текучості.

За результатами досліджень температура застигання становила 28,8 °С, (рис. 3). Різниця температур втрати рухливості чистої нафти і нафти з СМ становила лише 1,0 °С. Що свідчить про відсутність утворення евтектики, а СМ є лише розчинником та емульсійним середовищем.

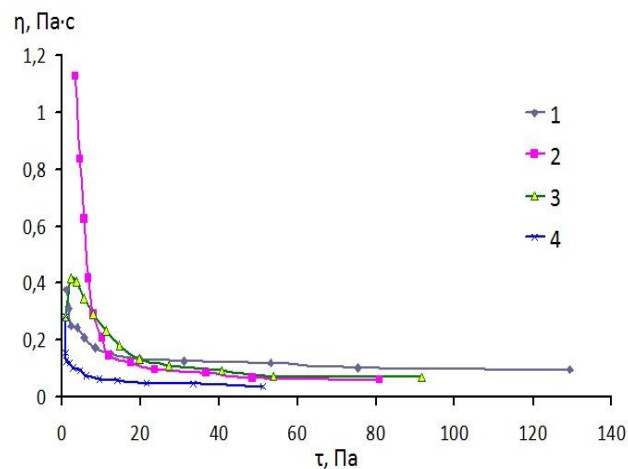


Рис. 4. Динамічна в'язкість нафти за 30 °С (1) та за масової частки сивушного масла 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4)

У системі нафта з додаванням 5% СМ спостерігається збільшення динамічної в'язкості до напруги зсуву 12 Па, подібна поведінка має місце й зі вмістом СМ 10%, але зі зменшенням в'язкості при напрузі зсуву 5,65 Па з 63 мПа·с до 35 мПа·с відповідно (рис. 4).

Це, вірогідно, може бути пов'язано з тим, що СМ повністю не розчиняється у нафті і, ба більше, частково "витягує" (екстрагує та розчиняє у собі) легкі полярні вуглеводні нафти, наслідком чого є утворення більш стійкої емульсійної системи.

Сам же характер систем нафти з СМ графічно не дуже відрізняється від нафти без СМ. Водночас якщо нафта мала динамічну в'язкість 135 мПа·с за напруги зсуву 20 Па, то в'язкість нафти зі вмістом 20 % СМ знизилася до 51 мПа·с. При цьому системи залишилися тиксотропними і схильними до структурування (значне зменшення в'язкості в інтервалі від 0 до 27 Па).

Із підвищенням температури до 40 °С вплив СМ значно ослаблювався і за напруги зсуву понад 2 Па нафта і системи нафти із СМ мають в'язкість 28–53 мПа·с (Рис. 5).

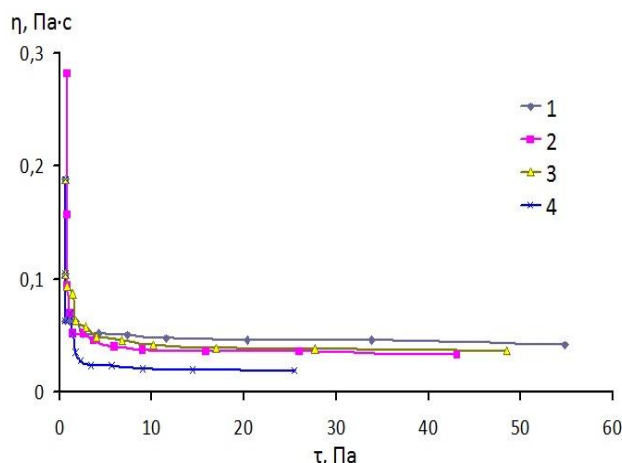


Рис. 5. Динамічна в'язкість нафти за 40 °С (1) та за масової частки сивушного масла 5 % (2), 10 % (3), 20 % (4).

Із загальної залежності за зниженням динамічної в'язкості за наявності СМ де-що виділяється система зі вмістом 10 % останнього. Динамічна в'язкість цієї системи більша, ніж нафти зі вмістом 5% СМ. Це, ймовірно, можна пояснити тим, що сивушне масло містить здебільшого високополярні речовини порівняно з алканами нафти, а отже, володіє й більшою розчинною здатністю смолистих речовин [10, 11] і отже, – розчинністю в них. І для цієї нафти за температури 40 °С межа розчинності СМ у нафті знаходиться у межах 10%.

ВИСНОВКИ. У ході проведених досліджень встановлено, що додавання 5–10% сивушного масла за деяких умов може збільшувати динамічну в'язкість

нафти за напруги зсуву до 12 Па у 1,5–2,5 рази. Це потрібно враховувати при використанні спиртів фракції сивушного масла у трасерних дослідженнях для розрахунку швидкості фільтрації.

Оскільки температура застигання спиртів фракції сивушного масла нижча за -50 °С, а додавання сивушного масла у кількості 20 % (за масою) знижує температуру застигання системи лише на 1,0 °С – це свідчить про те, що у такій системі не утворюються евтектики.

З огляду на те, що парафіни і смолисті речовини не утворюють із сивушним маслом істинних розчинів і евтектик, отримані системи залишаються тиксотропними, неньютонівськими рідинами.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И ТИКСОТРОПИИ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ВЫСШИХ СПИРТОВ ПРИ РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

А. А. Коновал, А. С. Макаров

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Украина, 03134 Киев, б-р Академика Вернадского, 42, тел. 044 424-0196, e-mail: himikjus@ukr.net

Доставка высоковязкой нефти, которая демонстрирует значительное сопротивление давлению, от скважин к перерабатывающим заводам давно является причиной затрат энергии при транспортировке по трубопроводам. С целью снижения расходов используются различные методы: нагревание, разбавление, ультразвуковое влияние, эмульгирование в воде. Мы исследовали влияние сивуш-

ного масла на реологические и физические характеристики высоковязкой нефти с целью снижения её динамической вязкости и, как следствие, снижение сопротивления системы при транспортировке по трубопроводу. Установлено, что добавка 5–10 % сивушного масла при некоторых условиях может увеличивать динамическую вязкость нефти. Этот факт необходимо учитывать при использовании спиртов фракции сивушного масла в трассерных исследованиях. Меньшую вязкость нефть в присутствии сивушного масла имела при температуре 30 °C и 40 °C. При этом с ростом напряжения сдвига более 10 Па наблюдается почти линейная зависимость в снижении вязкости как для нефти, так и для систем нефти с сивушным маслом в диапазоне от 5% до 20%. В то же время характер течения систем нефти с сивушным маслом при изменении напряжения сдвига и температур почти полностью отвечает поведению нефти. В целом, учитывая меньшую вязкость сивушного масла, поведение систем закономерно за исключением системы нефть с добавкой 5% сивушного масла при температуре 30 °C, где динамическая вязкость оказалась выше вязкости нефти в интервале напряжений сдвига до 10 Па. При этом, согласно результатам исследования, маловероятно, что системы образуют евтектики, поскольку температура застывания исследуемой нефти была 29,8 °C, температура застывания спиртов фракции сивушного масла ниже -50 °C, а системы нефть : сивушное масло 80:20 составила 28,8 °C. Полученные системы остаются тиксотропными и имеют неньютоновский характер течения, то есть парафины и смолистые вещества не образуют с сивушным маслом истинных растворов и эвтектик.

К л ю ч е в ы е с л о в а: высоковязкая нефть, реологические характеристики, сивушное масло, тиксотропность, вязкоупругость.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF DYNAMIC VISCOSITY AND TYXOTROPY OF HIGH-VISCOUS OIL IN THE HIGH ALCOHOLS PRESENCE AT DIFFERENT CONCENTRATION

O. A. Konoval, A. S. Makarov

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 42, Vernadsky ave. Kyiv, Ukraine, Phone: +38 044 424-0196, e-mail: himikjus@ukr.net

The delivery of high-viscosity petroleum, which demonstrates significant resistance to pressure, from wells to refineries has long been the cause of energy costs during transportation through pipelines. In order to reduce costs, various methods are used: heating, dilution, ultrasonic effect, emulsification in water. We have investigated the effect of fusel oil on the rheological and physical characteristics of high-viscosity petroleum in order to reduce its viscosity, and as a result, reduce the resistance of the system during transportation through the pipeline. It has been established that the addition of 5-10% fusel oil under certain conditions can increase the petroleum dynamic viscosity. This fact should be taken into account when using the fusel oil fraction alcohols in tracer studies. The petroleum has a lower viscosity in the presence of fusel oil at a temperature of 30 °C and 40 °C. Moreover, with an increase in shear stress of more than 10 Pa, an almost linear dependence is observed in the decrease in viscosity for both petroleum and petroleum systems with fusel oil in the range from 5% to 20%. At the same time, the nature of the flow of petroleum systems with fusel oil with a change in shear stress and temperature almost completely corresponds to the behavior of petroleum. In general, given the lower viscosity of fusel oil, the behavior of the

systems is logical except for the petroleum system with the addition of 5% fusel oil at a temperature of 30 ° C where the dynamic viscosity was higher than the viscosity of the petroleum in the range of shear stresses up to 10 Pa. Moreover, according to the results of the study, it is unlikely that the systems form eutectics since the pour point of the test petroleum has 29.8 ° C, the pour point of the alcohol fraction of fusel oil is lower than -50 ° C, and the petroleum: fusel oil 80:20 system has 28.8 ° C. The resulting systems remain thixotropic and have a non-Newtonian flow character, that is, paraffins and resinous substances do not form true solutions and eutectics with fusel oil.

Key words: high viscosity petroleum, fusel oil, rheological properties, thixotropy, viscoelasticity.

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкирцева Н. Ю. Высоковязкие нефти и природные нефти // *Вестник технол. ун-та*. – Казан. нац. исслед. технол. ун-т., 2014. – **17**, 19. – С. 296–299.
2. Sung M., Chen B. H. Using aliphatic alcohols as gaseous tracers in determination of water contents and air-water interfacial areas in unsaturated sands // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2011. – V. 126. – № 3–4. – P. 226–234.
3. Lovelock B. G. Steam flow measurement using alcohol tracers // *Geothermics*. – 2001. – V. 30. – № 6. – P. 641–654.
4. Briggs P. J., Baron P. R., Rulleylove R. J., Development of Heavy-Oil Reservoirs, *J. Petrol. Technol.*, 1988, Februar. – P. 206214.
5. Мухаметзянов И. З. Структурная организация макромолекулярных ассоциатов в нефтяных сферах. – М., 2003.
6. Рузин Л. М., Чупров И. Ф.; под ред. Н. Д. Цахая. *Технологические принципы разработки залежей аномально вязких нефтей и битумов*. – Ухта, 2007.
7. Никитин М. Н., Гладков П. Д., Колонских А. В., Петухов А. В., Мехеев А. И. Изучение реологических свойств тяжелой высоковязкой нефти Ярегского месторождения // *Записки Горного института*, 2012. – **195**. – С. 73–77.
8. Рогачев М. К., Кондрашева Н. К., *Реология нефти и нефтепродуктов: учеб. пособ.* – Уфа, 2000.
9. Коршак А. А., Шаммазов А. М., *Основы нефтегазового дела: учебник для вузов*. – Уфа, 2005.
10. Mitchell D. L., Speight J. G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. – *Fuel*, 1973. – **52**, 2. – P. 149–152.
11. Speight J. G., Long R. B., Trowbridge T. D., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. – *Fuel*, 1984. – **63**, 5. – P. 616–620.

REFERENCES

1. Bashkirceva N.Yu. The high viscosity oils and natural oils. // *University of Technology Herald Kazan National Research Technological University*. – 2014. – **17,19**: 296–299.
2. Sung M., Chen B. H. Using aliphatic alcohols as gaseous tracers in determination of water contents and air-water interfacial areas in unsaturated sands // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2011. – **126(3–4)**: 226–234.
3. Lovelock B. G. Steam flow measurement using alcohol tracers // *Geothermics*. – 2001. – **30(6)**:641–654.
4. Briggs P. J., Baron P. R., Rulleylove R. J., Development of Heavy-Oil Reservoirs, // *J. Petrol. Technol.* – 1988. – **Februar**:206–214.

5. Mukhametzianov I. Z. Structural organization of macromolecular associates in the oil fields. – Moscow, 2003.
6. Ruzin L. M., Chuprov I. F., Ed. Tskhadaya N. D., Technological principles for the development of deposits of abnormally viscous oils and bitumen, Ukhta, 2007.
7. Nikitin M. N., Gladkov P. D., Kolonskih A.V., Petuhov A.V., Mekheev A. I. The study of the rheological properties of heavy high-viscosity oil of the Yaregskoye field // *Notes of the Mining Institute*. – 2012. – **195**:73–77.
8. Rogachev M. K., Kondrasheva N. K., Rheology of oil and oil products, Textbook. Allowance. – Ufa, 2000.
9. Korshak A. A., Shammazov A. M., Fundamentals of Oil and Gas Business, Textbook for High Schools, Ufa 2005, 196-198.
10. Mitchell D. L., Speight J. G., The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents. – *Fuel*. – 1973. – **52**(2): 149–152.
11. Speight J. G., Long R. B., Trowbridge T. D., Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. – *Fuel*. – 1984. – **63**(5): 616–620.

Надійшла 20.05.2020

Л. Я. Штейнберг*

ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ МЕТА- І ПАРАЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З АНІЛІНОМ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ ПОЛІБУТОКСІТИТАНАТАМИ

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

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

Каталіз полібутоксітitanатами ацилювання аніліну мета- і паразаміщеними бензойними кислотами призводить до отримання заміщених бензанілідів. Константи швидкості цієї реакції другого порядку (перший по аніліну і заміщеній бензойній кислоті; киплячий *орто*-ксилол, 145 °C) добре корелюються з рівнянням Гамета двома відрізками прямих для окремих груп замісників із $\rho = 1.76$ (електронодонори) і 0.12 (електроноакцептори). З цієї залежності випадають оксибензойні і фталеві кислоти, які не реагують з аніліном та інгібують взаємодію останнього з бензойною кислотою. На підставі вказаних даних, а також результатів раніше проведеного в порівняльних умовах дослідження взаємодії заміщених анілінів із бензойною кислотою, запропоновано механізм біфункціонального каталізу за рахунок утворення в перші хвилини реакції *in situ* полібутоксібензоатів титану — справжніх каталізаторів процесу.

Нуклеофільний центр каталізатора може бути представлено карбонільною групою пов'язаного з атомом титану заміщеного бензоату, що утворює Н-зв'язок з атомами водню аміногрупи аніліну, активованого таким чином до взаємодії із заміщеною бензойною кислотою. Як електрофільний центр каталізатора, що активує карбонільну групу заміщеної бензойної кислоти до нуклеофільної атаки аніліном, можуть виступати атоми титану політitanату (координаційний каталіз) та їхні комплекси з утвореними заміщеними бензанілідами (кислотний каталіз). Пов'язаний із заміщеним бензоатом атом титану проявляє, залежно від природи замісника, різну каталітичну активність.

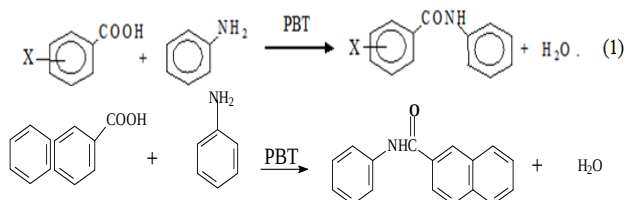
К л ю ч о в і с л о в а: полібутоксітitanати, кінетика, константа швидкості реакції, заміщені бензойні кислоти, анілін, заміщені бензаніліди, рівняння Гамета, каталіз.

ВСТУП. N-Аріламід ароматичних карбонових кислот відомі як основа пестицидів, барвників і пігментів, субстанцій медичних препаратів, термостійких полімерів різного призначення [1, 2]. Отримання їх прямою взаємодією ароматич-

них карбонових кислот з ароматичними амінами протікає з відносно низьким виходом навіть за підвищеної температури, а додаткове використання в цих процесах хлорвмісних конденсуючих агентів супроводжується утворенням великої кількості відходів [3]. Тому вивчення прямого каталітичного ацилювання ароматичних амінів ароматичними карбоновими кислотами є важливим науковим і практичним завданням.

Раніше показано можливість синтезу анілідів ароматичних карбонових кислот взаємодією нафтоїної і заміщених бензойних кислот з аніліном у присутності тетрабутоксититану (ТВТ) і продуктів його гідролізу — полібутоксититанатів (РВТ) [4, 5] та вивчено вплив замісників у реакції заміщених анілінів із бензойною кислотою, що каталізується РВТ [6].

Мета цієї роботи — вивчення впливу замісників у реакціях заміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізуються РВТ:



ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Трихлорбензол, анілін, орто-ксилол, заміщені бензойні кислоти $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($\text{X} = \text{H}, 3\text{-CH}_3, 4\text{-CH}_3, 3\text{-OCH}_3, 4\text{-OCH}_3, 3,4\text{-C}_4\text{H}_4; 3\text{-NH}_2, 4\text{-NH}_2, 3\text{-F}, 4\text{-F}, 3\text{-Cl}, 4\text{-Cl}, 3\text{-Br}, 4\text{-Br}, 3\text{-I}, 4\text{-I}, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2, 4\text{-COOH}, 3\text{-OH}, 4\text{-OH}$) очищали і використовували як у роботах [4–7]. Приготування каталізатора, проведення кінетичних вимірювань (склад вихідної суміші — 8.2 ммоль заміщеної бен-

зойної кислоти ХБК, 16.4 ммоль аніліну Ан, 0.164 ммоль РВТ, 40 см³ орто-ксилолу) і аналіз реакційних мас виконували як у роботі [6].

Взаємодію амінобензойних кислот ($\text{X} = 3\text{-NH}_2, 4\text{-NH}_2$) з аніліном і виділення отриманих продуктів проводили за методиками, описаними в роботі [4]. Чистоту отриманих продуктів контролювали за температурою плавлення, порівнюючи з літературними даними, методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), ІЧ-спектроскопії, елементним аналізом.

Визначення кольору комплексів. До 20 см³ орто-ксилолу додавали 0.004 мол ХБК, 0.001 мол РВТ, нагрівали до 100 °С, витримували впродовж 5 хв і візуально оцінювали колір розчинів у прохідному світлі.

ІЧ-спектри записували на приладі «Specord UR-75» у таблетках КВг. Аналіз реакційних сумішей методом ТШХ проводили як у роботі [6].

Досліджено кінетику ацилювання аніліну ХБК у присутності РВТ при постійних початкових концентраціях вихідних речовин і каталізатора в окремих серіях експериментів. Реакцію проводили в повітряній атмосфері, оскільки в цих умовах, як показано в роботі [6], анілін не схильний до окислення, і не спостерігається зниження активності каталізатора порівняно з реакцією, що проводиться в атмосфері азоту.

Анаморфози кінетичних кривих ($k_{\text{набл.}} \cdot t$) для всіх анілідів (ХБА) обчислювали за формулами, представленими в роботі [8]. Лінійний характер анаморфоз в координатах ($k_{\text{набл.}} \cdot t$)— t , за ступеня перетворення ХБК не більше 40–45 %

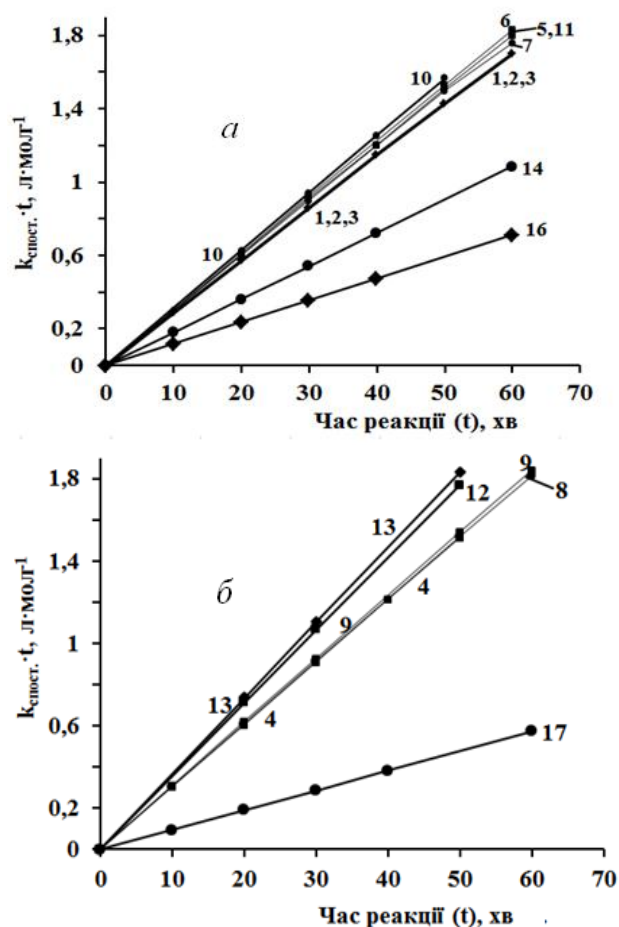


Рис. 1. Анаморфози кінетичних кривих отримання заміщених бензанілідів $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$: X = 1-H; 2 – 3,4- C_4H_4 ; 3 – 4-F; 5 – 4-Cl; 6 – 4-Br; 7 – 4-I; 10 – 3-Cl; 11 – 3-Br; 14 – 3- CH_3 ; 16 – 4- CH_3 (а); X = 4 – 3- OCH_3 ; 8 – 3-F; 9 – 3-I; 12 – 3- NO_2 ; 13 – 4- NO_2 ; 17 – 4- OCH_3 (б)

(рис. 1) у всіх випадках, свідчить про те, що цей процес формально є реакцією другого порядку: першого по Ан і ХБК [9].

За тангенсом кута нахилу анаморфоз було розраховано константи швидкості реакцій, що спостерігаються ($k_{\text{спост}}$), виражені через константи швидкості каталітичної ($k_{\text{кат}}$) і некаталітич-

ної ($k_{\text{некат}}$) реакцій:

$$k_{\text{спост}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}. \quad (2)$$

Відомо [10], що некаталітична взаємодія заміщених анілінів з бензойною кислотою при 160 °С (ця температура близька до температури амідування в *орто*-ксилолі — 145 °С) протікає як реакція другого порядку: першого по аміну і бензойній кислоті. Тому можна припустити, що некаталітичне ацилювання в *орто*-ксилолі також є процесом другого порядку, і обчислити $k_{\text{некат}}$, виходячи з формули:

$$W_{\text{некат}} = k_{\text{некат}} \cdot ([\text{Ан}]_0 - [\text{ХБК}]_0 + [\text{ХБК}]_t) \cdot [\text{ХБК}]_t, \quad (3)$$

де $[\text{ХБК}]_t$ — концентрація ХБК (моль·л⁻¹) у момент часу t , год; $[\text{Ан}]_0$ і $[\text{ХБК}]_0$ — початкові концентрації Ан і ХБК відповідно. При цьому $W_{\text{некат}}$ розраховували як середню швидкість для виходу ХБА за 6 год за формулою [9]:

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

Для всіх ХБК, крім X = 3- NO_2 і 4- NO_2 , некаталітична реакція протікає з виходом не більше 0.5–1.0 % за 1 год. Тому розрахованими за рівняннями (3), (4) значеннями $k_{\text{некат}}$, з огляду на їхнє відносно мале значення, в рівнянні (2), як і раніше для ацилювання аніліну бензойною кислотою, можна знехтувати. Для мета- і паранітробензойної кислот вихід анілідів за 2 год. на некаталітичну реакцію становить, відповідно, 4 і 5 %. Виходячи з цих даних, за формулами (2)–(4) було обчислено $k_{\text{некат}}$ (0.0488 і 0.0513 л·мол⁻¹) і $k_{\text{кат}}$ (2.0864 і 2.1577 л·мол⁻¹).

Т а б л и ц я

Реакція 3- і 4-амінобензойної кислот з аніліном (РВТ, орто-ксилол, 145 °С)

№	X	Час, год	Вихід, %	T _{пл} поліамідів, °С
1	4-NH ₂	2	4.0 (3.0 ^a)	Не плав. до 360
2	-/-	6	12.0	199–210, Не плав. до 360
3 ^b	-/-	3.5	65.0	199–210, Не плав. до 360
4	-/-	6	13.5 ^b	Не плав. до 360
5	3-NH ₂	2	25 (24 ^a)	230–280
6	-/-	7.5	45	230–280
7	-/-	7.5	26.5 ^b	230–280

П р и м і т к и. ^a В дужках наведені дані роботи [4]; Реакція проводилася: ^b за відсутності аніліну, ^b у трихлорбензолі при 210–220 °С.

Для більш повної оцінки впливу замісників використали і дані за швидкостями реакції з аніліном 3- і 4-амінобензойної кислот. Раніше показано [4], що ці кислоти реагують з аніліном не по рівнянню (1), а з утворенням поліамідів, про що можна було судити за даними ІЧ-спектрів і високими значеннями $t_{\text{пл}}$ (вище, ніж у відповідних анілідів). Із використанням у цій роботі РВТ їхній вихід вийшов трохи вище (таблиця, № 1 і 5). При збільшенні часу витримки в орто-ксилолі або температури реакції вихід поліамідів також зростає (таблиця, № 2, 3, 6).

Судячи з даних елементного аналізу,

сполуки, що утворюються, є переважно продуктами самоконденсації амінобензойних кислот (знайдено 10.6–11.2 % азоту, тоді як у відповідних анілідів процент азоту має становити 13.2). При кип'ятінні амінобензойних кислот з каталізатором за відсутності аніліну також утворюються поліаміди, причому навіть з дещо більшим виходом (таблиця, № 4 і 7). Аналіз методом ТШХ показав, що у всіх випадках виходить суміш продуктів, а наявність амідного зв'язку, так само як і раніше [4], підтверджено даними ІЧ-спектрів.

Швидкість реакції 3- і 4-амінобензойних кислот розраховували по сумарному виходу поліамідів, що утворюються (рівняння (4)).

З метою оцінки впливу X побудовано логарифмічні залежності констант швидкості каталітичної реакції від σ -констант (рис. 2, крива А) і від констант кислотності відповідних ХБК.

Як видно з рис. 2 (крива А), залежність в гаметівських координатах має нелінійний вигляд зі зломом за X = Н. Для окремих груп замісників можна провести кореляцію відрізками прямих: для електронодонорів від X = 4-ОСН₃ до X = Н, без урахування точок № 15, 18 для мета- і параамінобензойної кислот, що лежать трохи нижче кривої, $\rho = 1.76$, коефіцієнт кореляції $r = 0.954$ — задовільна кореляція, а для електроноакцепторів від X = Н до X = 4-NO₂ $\rho = 0.12$, $r = 0.907$ — приблизна кореляція.

На рис. 2, за відповідних значень σ -констант, умовно нанесено точки для ХБК (X = 3-ОН, 4-ОН, 3-СООН, 4-СООН), які

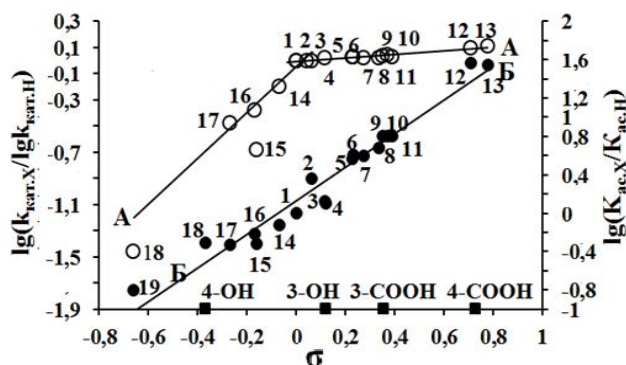


Рис. 2. Кореляція констант швидкості каталітичного отримання заміщених бензанілідів $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$ $\lg(k_{\text{кат.}X}/k_{\text{кат.}H})$ (крива **A**) і констант кислотності $\lg(K_{\text{ас.}X}/K_{\text{ас.}H})$ (крива **B**) σ -константами Гамета (для мета- і пара- X взяті з роботи [11]). Крива **A**. $X = 1 - \text{H}$; 2 – 3,4- C_4H_4 ; 3 – 4-F; 4 – 3- OCH_3 ; 5 – 4-Cl; 6 – 4-Br; 7 – 4-I; 8 – 3-F; 9 – 3-I; 10 – 3-Cl; 11 – 3-Br; 12 – 3- NO_2 ; 13 – 4- NO_2 ; 14 – 3- CH_3 ; 15 – 3- NH_2 ; 16 – 4- CH_3 ; 17 – 4- OCH_3 ; 18 – 4- NH_2 . Крива **B** — розрахована на підставі даних роботи [12]. $X = 1 - \text{H}$; 2 – 4-F; 3 – 3- OCH_3 ; 4 – 3-OH; 5 – 4-Cl; 6 – 4-Br; 7 – 4-I; 8 – 3-F; 9 – 3-I; 10 – 3-Cl; 11 – 3-Br; 12 – 3- NO_2 ; 13 – 4- NO_2 ; 14 – 3- CH_3 ; 15 – 3- NH_2 ; 16 – 4- CH_3 ; 17 – 4- OCH_3 ; 18 – 4-OH; 19 – 4- NH_2 .

не реагують з аніліном в описаних умовах, згідно з даними роботи [4]. Як видно з рисунка, відсутність реакційної здатності у цих кислот не пов'язана зі значеннями відповідних їм σ -констант.

Подібний вигляд (кореляція двома відрізками прямих) має логарифмічна залежність констант швидкості реакції від констант кислотності відповідних ХБК як у воді, так і в бензолі. У воді (рис. 3, крива **A**) для більш сильних кислот ($X = 1-13$) значення тангенса кута нахилу прямої становить 0.13, а коефіцієнт кореляції $r = 0.887$ — трохи нижче оцінки «приблизна кореляція».

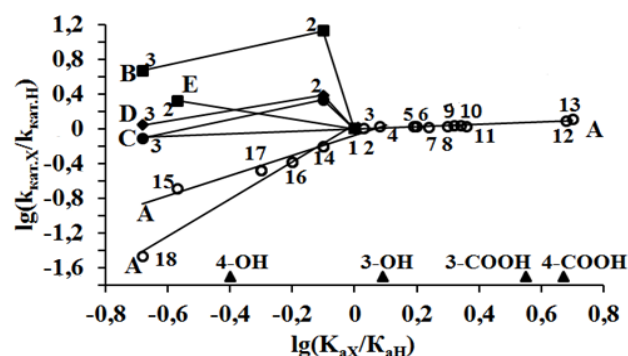


Рис. 3. Логарифмічна залежність констант швидкості від констант кислотності K_a у воді (значення K_a взяті з роботи [13]). Крива **A**: $X = 1 - \text{H}$; 2 – 3,4- C_4H_4 ; 3 – 4-F; 4 – 3- OCH_3 ; 5 – 4-Cl; 6 – 4-Br; 7 – 4-I; 8 – 3-F; 9 – 3-I; 10 – 3-Cl; 11 – 3-Br; 12 – 3- NO_2 ; 13 – 4- NO_2 ; 14 – 3- CH_3 ; 15 – 3- NH_2 ; 16 – 4- CH_3 ; 17 – 4- OCH_3 ; 18 – 4- NH_2 . Криві **B**, **C**, **D** розраховано на підставі даних роботи [14] по реакції амінів із бензойною (1), фенілоцтовою (2) та n -бутановою (3) кислотами в розплаві: **B** – з аніліном, 150 °С, мікрохвильова активація; **C** – з параанізидіном, 150 °С, мікрохвильова активація; крива **D** – з параанізидіном, 150 °С, термічна активація. Криву **E** розраховано на підставі даних роботи [15] по реакції аніліну з бензойною (1) і фенілмасляною (2) кислотами в толуолі за 120 °С, каталіз борною кислотою.

Для більш слабких ХБК показані два можливих відрізки прямих: $X = 1, 14-17$, з включенням точки для метаамінобензойної кислоти, з тангенсом кута нахилу 1.16, $r = 0.938$ — задовільна кореляція; $X = 1, 14, 16-18$, з включенням точки для параамінобензойної кислоти, з тангенсом кута нахилу 2.14, $r = 0.984$ — задовільна кореляція.

Для бензолу, близького по полярності до орто-ксилолу, відомі значення констант асоціації ($K_{\text{ас.}X}$) ХБК з дифенілгуані-

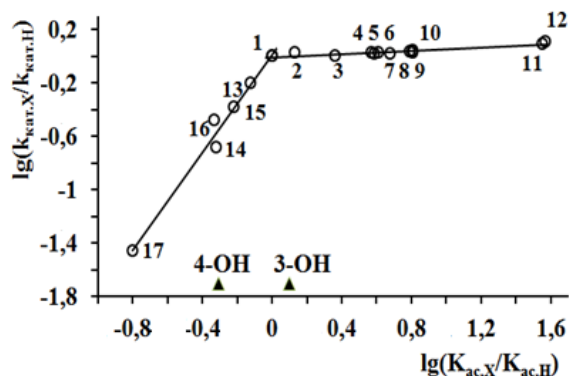


Рис. 4. Логарифмічна залежність констант швидкості від констант кислотності в бензолі. Значення констант кислотності K_{ac} взяті з роботи [12]. X = 1 – H; 2 – 3-OCH₃; 3 – 4-F; 4 – 4-Cl; 5 – 4-I; 6 – 4-Br; 7 – 3-F; 8 – 3-I; 9 – 3-Cl; 10 – 3-Br; 11 – 3-NO₂; 12 – 4-NO₂; 13 – 3-CH₃; 14 – 3-NH₂; 15 – 4-CH₃; 16 – 4-OCH₃; 17 – 4-NH₂

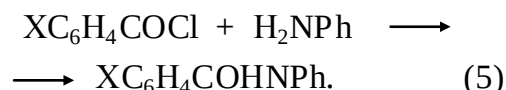
дином [12]. Якщо взяти ці дані за основу і побудувати логарифмічну залежність в координатах $\lg(k_{кат.X}/k_{кат.H})$ від $\lg(K_{ac.X}/K_{ac.H})$, то отримаємо графік, зображений на рис.4. При цьому для більш сильних ХБК (X = 1–13) значення тангенса кута нахилу прямої становить 0.06, а коефіцієнт кореляції $r = 0.852$ — трохи нижче оцінки «приблизна кореляція». Для більш слабких кислот, включаючи точки для мета- і параамінобензойної (X = 1, 14–18), значення тангенса кута нахилу складає 1.84, $r = 0.98$ — задовільна кореляція.

На рис. 3 і 4, за відповідних значень констант кислотності, умовно нанесені позначення для ХБК (X = 3-OH, 4-OH, 3-COOH, 4-COOH), які не реагують з аніліном [4]. Як видно з цих рисунків, відсутність реакційної здатності у вказаних кислот не пов'язано зі значеннями відповідних їм констант кислотності.

Показано [11, 16], що нелінійні спів-

відношення для констант швидкості в гаметівських координатах і залежно від констант кислотності типу ламаної лінії можуть свідчити про складний багатостадійний механізм або декілька паралельних маршрутів протікання реакції, наявність таутомерних рівноваг, зміну швидкості лімітуючої стадії реакції, в тому числі і в хімії координаційних сполук при утворенні різних комплексів.

Відомі дані по гаметівським кореляціям реакційної здатності заміщених бензоїлхлоридів в реакціях ацильного перенесення при синтезі заміщених бензанілідів. Так, вплив замісників широко вивчено в реакції аніліну із заміщеними бензоїлхлориду (рівняння (5)):



Показано, наприклад, [17], що за 25 °С в середовищі бензолу і хлорбензолу, близьких за полярності до орто-ксилолу, залежність логарифмічною константи швидкості від σ -констант описано відрізком прямої з $\rho = 0.54$ –1.24, для аніліну і ряду його заміщених як для некаталітичного, так і для каталізованого похідними піридину або оцтовою кислотою ацилювання.

Таким чином при взаємодії заміщених бензоїлхлориду з аніліном і його похідними в синтезі заміщених бензанілідів ρ , як правило, завжди має позитивне значення, що пов'язано з посиленням часткового позитивного заряду на карбонільному атомі вуглецю.

Відомою є залежність реакційної здатності карбонових кислот і від їхньої кислотності. При цьому відзначають двоякий

вплив природи кислоти: збільшення часткового позитивного заряду на карбонільному атомі вуглецю призводить до зростання її реакційної здатності, водночас може відбуватися часткове протонування аміну за рахунок оксигрупи карбонової кислоти, що знижує його здатність до нуклеофільної атаки і зменшує в цілому швидкість амідування [17].

Так, у роботі [14] досліджено некаталітичний синтез амідів в умовах термічної і мікрохвильової активації за 150 °С у розплаві реагентів.

На підставі цих даних з виходу арилідів за певний час за формулою (4) нами пораховано середні швидкості і побудовано графіки в логарифмічних координатах (рис. 3, криві *B*, *C*, *D*). Як видно з рисунку, на кривих спостерігається максимум каталітичної активності залежно від кислотності, а найменше значення константи швидкості відповідає найбільш сильній бензойній кислоті.

Частковим протонуванням аніліну із втратою ним нуклеофільних властивостей пояснюють ряди зменшення реакційної здатності карбонових кислот, що змінюється антибатно їхній кислотності як у некаталітичній, так і в каталізованій борною кислотою реакції при проведенні ацилювання в толуолі за 120 °С [15]:

– некаталітична реакція — фенілмасляна кислота (pK_a 4.76) > бензойна кислота (pK_a 4.19) > бромцтова кислота (pK_a 2.69);

– каталіз борною кислотою — фенілмасляна кислота (pK_a 4.76) > бензойна кислота (pK_a 4.19) > бромцтова кислота (pK_a 2.69).

Останню залежність, з урахуванням

того, що бромцтова кислота зовсім не реагує з аніліном, розраховано нами на підставі даних роботи [15] і представлено на рис. 3 (крива *E*).

Аналогічні результати і висновки надано в роботі [2] для каталізу сполуками на основі металів підгрупи титану (тетрахлорид цирконію, *біс*-циклопентадиєнілдіхлорид гафнію). Хоча за каталізу $ZrCl_4$ у реакції ХБК із бензиламіном за 70 °С у THF відзначено наявність індукційного періоду на графіку, в координатах вихід відповідних амідів — час реакції, що, на думку автора, вказує на участь ХБК у формуванні активного каталізатора, а також створює труднощі в подальшій оцінці впливу замісників. У цілому показано, що введення в молекулу бензойної кислоти електроноакцепторних замісників *X* підвищує її реакційну здатність. Автор роботи [2] розглянула різні причини такого впливу замісників *X*, включаючи отримання *in situ* справжніх каталізаторів — заміщених бензоатів цирконію, часткове протонування аміну за рахунок ХБК із втратою ним реакційної здатності, нуклеофільну атаку аміну на карбонільний атом вуглецю або руйнування отриманого тетраедричного проміжного продукту і прийшла до висновку про те, що саме остання стадія може бути швидкістюлімітуючою.

З урахуванням того, що всі кінетичні криві, представлені в роботі [2], прямолінійні до ступеня перетворення 30–50 % і — часу реакції 20–60 хв, нами були проведені розрахунки W_{cp} за формулою (4) та побудований графік залежності в логарифмічних координатах константи швидкості каталітичної реакції від кислотності

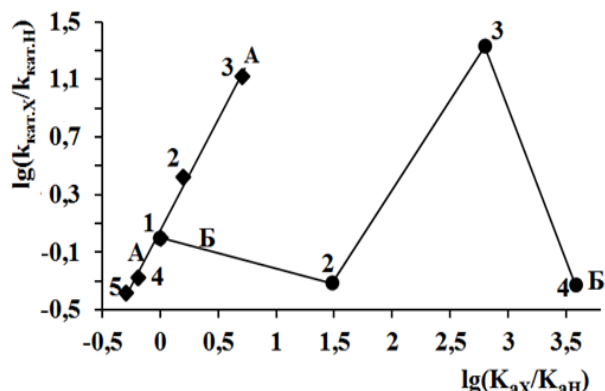


Рис. 5. Логарифмічна залежність констант швидкості каталітичної реакції карбонових кислот з бензиламіном від їхніх констант кислотності у воді. Значення констант кислотності K_a взяті з роботи [13], значення $k_{кат}$ розраховані на підставі кінетичних даних, наведених в роботі [2]. Крива *А*. Реакція ХБК ($X = 1 - H$; $2 - 4-Cl$; $3 - 4-NO_2$; $4 - 4-CH_3$; $5 - 4-OCH_3$); каталізатор — $ZrCl_4$; тетрагідрофур, $70^\circ C$. Крива *Б*. Реакція: $1 -$ фенолоцтова кислота; $2 -$ хлороцтова кислота; $3 -$ діхлороцтова кислота; $4 -$ трихлороцтова кислота; каталізатор — $Hf(Cp)_2Cl_2$, діетиловий ефір, $26^\circ C$. k_{aH} і K_{aH} відносять до фенолоцтової кислоти, k_{aX} і K_{aX} — до решти кислот

карбонових кислот (рис. 5, крива *А*), який добре корелюється відрізком прямої зі значенням тангенса кута нахилу рівним 1.54 ($r = 0.998$ — чудова кореляція), що можна порівняти з подібними залежностями для ХБК, які містять електронодонорні замісники (рис. 3, 4) в досліджуваній реакції (1).

Для каталізу $Hf(Cp)_2Cl_2$ ацилювання бензиламінів аліфатичними карбоновими кислотами, проведеного за $26^\circ C$ у діетиловому ефірі [2], спостерігається крива з чітко вираженим максимумом (рис. 5, крива *Б*).

Аналізуючи відомі публікації з ката-

літичної взаємодії карбонових кислот, в тому числі ХБК, з амінами, включаючи роботу [6], можна відзначити наступне:

- модель зв'язування аміну карбоною кислотою упродовж усього часу амідуювання не відображає перший етап, що протікає в момент додавання усіх компонентів у реакційну суміш, а також участь карбонової кислоти і води у формуванні активного каталізатора;

- відсутні детальні пояснення залежностей констант швидкості від pK_a карбонових кислот або σ -констант замісників X у ХБК;

- в жодній роботі не розглянуто питання впливу амиду карбонової кислоти, що утворився, на швидкість каталітичного амідуювання.

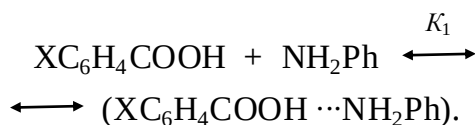
Для пояснення виду кривих на рис. 2 (крива *А*), 3 (крива *А*) і 4 використовували отримані раніше результати по залежностях швидкості отримання бензаніліду (рівняння (1)) від концентрацій вихідних речовин, кінцевих продуктів і добавок заміщених бензанілідів [8], а також дані щодо впливу замісників у реакції бензойної кислоти із заміщеними аніліну [6] і обговорених вище робіт [2, 14, 15].

Для наочності уявлення обговорюваних результатів зміни окремих факторів, що впливають на величину константи швидкості каталітичної реакції, що спостерігається, представлено у вигляді кривих залежності від σ -констант (рис. 6). При цьому криві обговорюються на якісному рівні, без кількісних даних і відповідного масштабування. Аналогічні залежності від констант кислотності ХБК не брали до уваги, оскільки останні змінюються в бензолі симбатно зміни σ -

констант (рис. 2, крива **Б**).

Раніше [6] для пояснення впливу замісників у реакції заміщених анілінів (АнХ) з бензойною кислотою (крива з максимумом і мінімумом у гаметівських координатах), проведеної в порівняльних умовах, було виведено систему рівнянь, що враховує слабку взаємодію бензойної кислоти з АнХ з отриманням Н-комплексу перед стадією формування полібутоксібензоата титану, каталіз останнім (координаційний каталіз) і його комплексом із заміщеними бензанілідами, що утворюються (кислотний каталіз), а також маршрути інгібування каталізу за рахунок води та імідної форми відповідного заміщеного бензаніліду.

Оскільки слабка взаємодія аніліну з ХБК в *орто*-ксилолі буде призводити до отримання Н-комплексів, в першому наближенні можна було б очікувати, що криві залежності $\lg(k_{\text{катХ}}/k_{\text{катН}})$ від σ -констант або від $\lg(K_{\text{аХ}}/K_{\text{аН}})$ у досліджуваній реакції також будуть схожі на аналогічні криві, описані в роботі [6]. На практиці (рис. 2, 3, криві **А** і рис. 4) цього не спостерігають, що може свідчити про низку інших взаємодій і стадій в процесі протікання каталітичного амідування. Спочатку у вихідній реакційній масі знаходяться вода, анілін і ХБК. Остання існує як у вільній формі, так і пов'язана з аніліном у Н-комплексі (K_1):



У спрощеному вигляді розподіл між цими двома формами залежно від $[\text{ХБК}]_0$ і $[\text{Ан}]_0$, при розчиненні вихідних речовин в *орто*-ксилолі можна уявити як:

$$[\text{ХБК}]_0 = [\text{ХБК}] + K_1 \cdot [\text{ХБК}] \cdot [\text{Ан}]_0$$

$$[\text{ХБК}] = [\text{ХБК}]_0 / (1 + K_1 \cdot [\text{Ан}]_0).$$

Аналогічно впливу зростання $[\text{Ан}]_0$ і зменшення значення σ -констант Х в ядрі АнХ [6, 18], у міру зниження електронно-донорних властивостей замісника Х і збільшення значень σ -констант Х у ХБК, буде зростати зв'язування останньої в Н-комплекс, і знижуватися концентрація її вільної форми (рис. 6, крива 1).

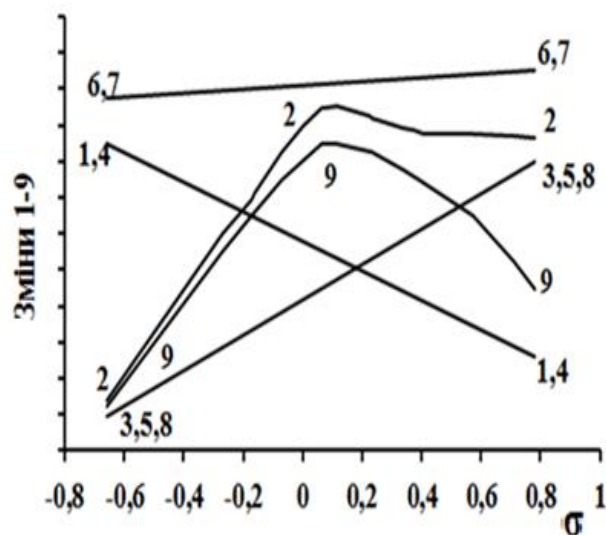
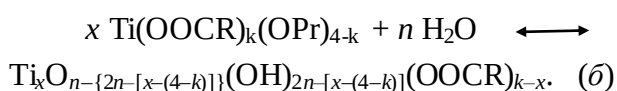
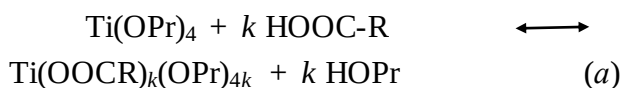


Рис. 6. Можливі зміни концентрацій каталізаторів, констант швидкості та рівноваги при каталітичному амідуванні як функції σ -констант: 1 — концентрація вільної форми бензойної кислоти $[\text{ХБК}]$ при формуванні активного ката-лізатора РВВТ; 2 — концентрація координаційного каталізатора $[\text{РВВТ}]_0$ на початку процесу амідування; 3 — частка імідної форми заміщених бензанілідів (K_8); 4, 5 — реакційна здатність аніліну та ХБК; 6, 7 — зміна констант швидкості k_1 і k_2 координаційного та кислотного каталізу відповідно; 8 — кислотність комплексу РВВТ із ХБА; 9 — концентрація кислотного каталізатора в момент часу t .

Роль ХБК, як і раніше бензойної кислоти [19, 20], може полягати у взаємодії з вихідним РВТ і формуванні структури полімеру бутоксібензоата титану (РВВТ), що є істинним каталізатором амідуювання.

Такі титанові комплекси відомі в літературі для різних карбонових кислот, в тому числі і для ХБК. У роботі [21] показано, що при гідролізі тетраоксида титану в присутності метакрилової кислоти утворюються кластери $Ti_6O_4(O_2C_4H_5)_8(OC_2H_5)_8$, що містять залишки спирту і метакрилатні ліганди. Оксокластер $Ti_9O_8(OPr)_4(OOCR)_{16}$ отримують реакцією $Ti(OPr)_4$ із метакриловою кислотою та іншими карбоновими кислотами $R-COOH$ [22]. Відзначено кілька процесів заміщення (α) і конденсації (β), що протікають при цьому:



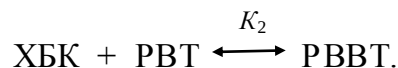
Показано, що від pK_a карбонової кислоти (що нижче pK_a , то швидше проходить її взаємодія з $Ti(OPr)_4$), співвідношень карбонова кислота : алкоксид титану $x : n$ залежать як швидкість утворення, так і структура оксокластера.

Тетраізобутоксид титану реагує з 3-хлорбензойною кислотою в толуолі з утворенням $(Ti_4O_2(Oi-Bu)_{10}(O_2CC_6H_4Cl-3)_2)$; з 3-нітробензойною кислотою в THF — з утворенням $(Ti_4O_2(Oi-Bu)_{10}(O_2CC_6H_4NO_2-3)_2)$ [23]; а ТБТ взаємо-

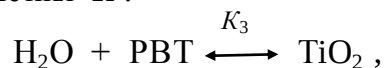
діє з 4-амінобензойною кислотою з одержанням:



Подібні процеси, мабуть, відбуваються в *орто*-ксилолі в системі РВТ + ХБК + Ан + H_2O . При додаванні РВТ у масу структура каталізатора закріплюється *in situ* за рахунок взаємодії з ХБК (K_2) і отриманні полібутоксібензоатів титану (РВВТ) і це, судячи з виділення бутілбензоату і бутанолу, відбувається в перші кілька хвилин, відразу ж після приготування реакційної маси на початку її підігріву [6]:



Якщо в масі присутньо дуже мало вільної ХБК, то вирішальну роль може грати взаємодія РВТ з водою (K_3), що призводить до отримання неактивних в каталізі продуктів глибокого гідролізу (умовно позначено як TiO_2) [6], а мольне співвідношення Ti :



вода з урахуванням вологи, що знаходиться в початковому *орто*-ксилолі, і поглинутої з повітря при активації каталізатора, становить близько 1:4.3–4.4. За такого співвідношенні вода може викликати суттєве зменшення активності і концентрації каталізатора [25, 26].

Можливим є також зниження останньої за рахунок взаємодії РВВТ із надлишком ХБК у міру збільшення σ -констант і зростання K_4 , що призводить до утворення малоактивного в каталізі, «зшитого» полімеру РВВТ*, в якому утруднений доступ ХБК до атомів титану [19]:



Тоді баланс за первісної концентрації $[\text{РВТ}]_0$ можна записати у вигляді рівняння:

$$[\text{РВТ}]_0 = [\text{РВТ}] + K_2 \cdot [\text{РВТ}] \cdot [\text{ХБК}] + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{РВТ}] \cdot [\text{ХБК}]^2 + K_3 \cdot [\text{РВТ}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0.$$

При цьому початкова концентрація активного каталізатора $[\text{РВВТ}]_0$, що утворюється, складе:

$$\begin{aligned} [\text{РВВТ}]_0 &= K_2 \cdot [\text{РВТ}] \cdot [\text{ХБК}] = \\ &= \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]}{(1 + K_2 \cdot [\text{ХБК}] + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{ХБК}]^2 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0)} = \\ &= \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]_0 \cdot (1 + K_1 \cdot [\text{Ан}]_0)}{Q} \quad (7) \end{aligned}$$

$$\text{де } Q = (1 + K_1 \cdot [\text{Ан}]_0)^2 \cdot (1 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0) + (1 + K_1 \cdot [\text{Ан}]_0) \cdot K_2 \cdot [\text{ХБК}]_0 + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{ХБК}]_0^2.$$

Якщо X є сильним електронодоном, значення K_1 , K_2 , K_4 малі. Тоді можливо, що $K_2 \cdot [\text{ХБК}]_0 + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{ХБК}]_0^2 \ll 1 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0$; $1 \gg K_1 \cdot [\text{Ан}]_0$, а рівняння (7) буде мати вигляд:

$$[\text{РВВТ}]_0 = \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]_0}{(1 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0)} = \text{const1} \cdot K_2, \quad (8)$$

$$\text{де } \text{const1} = \frac{[\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]_0}{(1 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0)}.$$

Як видно з рівняння (8), $[\text{РВВТ}]_0$ при цьому може набирати мінімального значення, а за переходу до слабких електроно-донорів можна спостерігати її монотонне зростання паралельно зі збільшенням K_2 (рис. 6, крива 2).

Якщо X є сильним електроноакцептором, значення K_1 , K_2 , K_4 великі, $[\text{ХБК}]$

мала. У роботі [18] за допомогою методу ПМР-спектроскопії показано, що збільшення концентрації аніліну приводить до все більшого зв'язування БК у Н-комплекс, що перешкоджає її взаємодії з ТВТ і отриманню бутоксибензоатів титану. Тоді може бути, що $1 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0 \ll K_2 \cdot [\text{ХБК}] + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{ХБК}]^2$; $1 \ll K_1 \cdot [\text{Ан}]_0$, а рівняння (7), з урахуванням того, що $[\text{Ан}]_0 = 2[\text{БК}]_0$, матиме наступний вигляд:

$$\begin{aligned} [\text{РВВТ}]_0 &= \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]}{(K_2 \cdot [\text{ХБК}] + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{ХБК}]^2)} = \\ &= \frac{[\text{РВТ}]_0}{(1 + K_4 \cdot [\text{ХБК}])} = \frac{[\text{РВТ}]_0 \cdot K_1 \cdot [\text{Ан}]_0}{(K_1 \cdot [\text{Ан}]_0 + K_4 \cdot [\text{ХБК}]_0)} = \\ &= \frac{[\text{РВТ}]_0 \cdot K_1 \cdot [\text{Ан}]_0}{(K_1 \cdot [\text{Ан}]_0 + K_4 \cdot 0.5 \cdot [\text{Ан}]_0)} = \\ &= \frac{[\text{РВТ}]_0 \cdot K_1}{(K_1 + K_4 \cdot 0.5)}. \quad (9) \end{aligned}$$

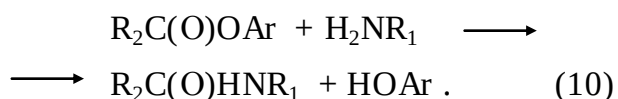
Як видно з рівняння (9), $[\text{РВВТ}]_0$ при цьому також може набирати мінімального значення, а за переходу до слабких електроноакцепторів можна спостерігати її монотонне зростання в міру зменшення K_1 і K_4 паралельно зі збільшенням $K_1/(K_1 + 0.5 \cdot K_4)$ (рис. 6, крива 2). Якщо X має слабкі електронодонорні або електроноакцепторні властивості, з урахуванням квадратичного значення K_1 у знаменнику рівняння (7), величина $[\text{РВВТ}]_0$ може проходити через максимум [27] (рис. 6, крива 2).

Відзначимо, що її значення здатне ще більш сильно змінюватися залежно від природи X , якщо врахувати асоціацію ХБК. У роботі [6] показано, що кількість мономера БК при $[\text{БК}]_0$, що дорівнює

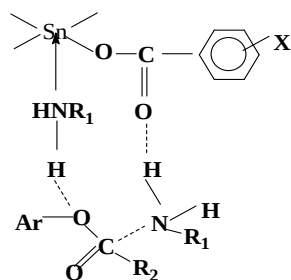
0.205 мол/л, за кімнатної температури коливається в межах 0.011–0.012 мол/л, залежно від обліку отримання димера і тримера БК, що в 17–18 раз менше значення $[BK]_0$. Для ХБК відомі приблизно такі ж результати по асоціації [12, 28] внаслідок близьких значень ентальпій димеризації.

Після утворення РВВТ, підігріву реакційної маси до 145 °С, початку інтенсивного кипіння і відгону води починається безпосередньо процес амідування. При цьому вода, що утворюється, відганяється в нерівноважному процесі і вже не впливає на активність каталізатора [6].

Не виключено більш складний вплив природи ХБК на ефективність каталізу, що стосується змін в електрофільному і в нуклеофільному центрах біфункціонального каталізатора. Це добре показано в роботі [29] по каталізу заміщеними бензоатами бутилолова (IV) загальної формули $Bu_nSn-(OCOC_6H_4X)_{4-n}$ ($X = H, 4-OCH_3, 4-Br, 3-Br, 3-NO_2$) у синтезі амідів реакцією амінів зі складними ефірами карбонових кислот:



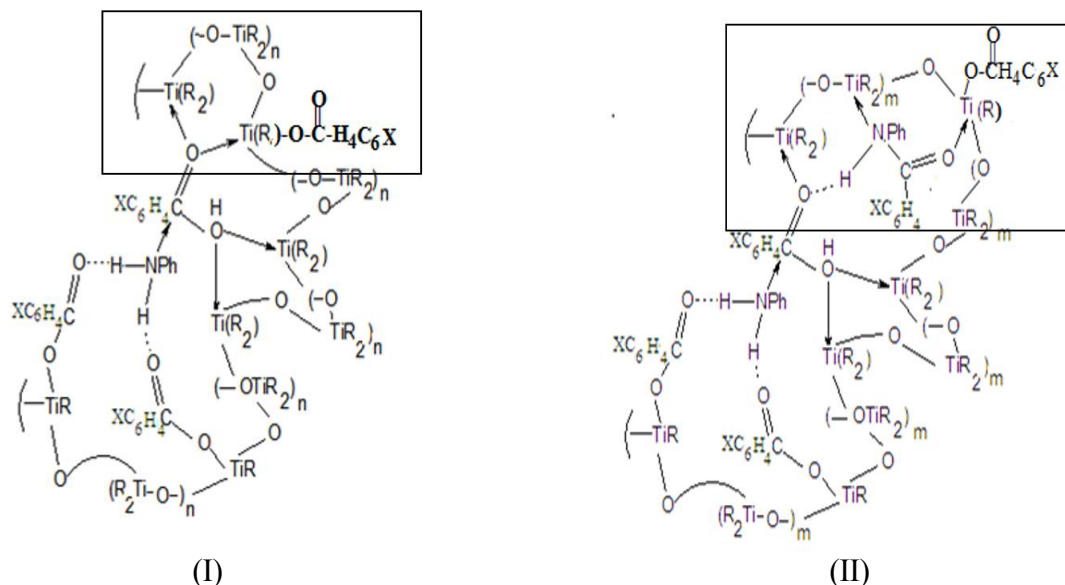
Структуру запропонованого в статті каталітичного комплексу, в якому олово є електрофільним центром каталізу, наведено нижче.



Бензоатний ліганд, відтягуючи електрони від олова, збільшує електрофільність останнього. Зі збільшенням кількості заміщених бензоатних лігандів зростає швидкість реакції. З іншого боку, карбонільна група заміщеного бензоатного ліганду служить нуклеофільним центром каталізу, зв'язуючись з атомами водню аміногрупи аміну і, тим самим, активуючи амін до нуклеофільної атаки карбонільного атома вуглецю. Залежність швидкості реакції (10) добре корелюється відрізками прямих за рівнянням Гамета з $\rho = 0.34$ для дибутилдибензоатів олова, та $\rho = 0.41$ для трибутилоловобензоатів ($r = 0.956$). Малі позитивні значення ρ пов'язують із протилежною дією X на нуклеофільний і електрофільний центри каталізу з переважним впливом на останній.

У роботі [30] вивчено пряме амідування фенілоцтової кислоти бензиламіном, що каталізується $ZrCl_4$. Квантово-механічне моделювання і розрахунок енергетичних профілів показали оптимальну структуру перехідного каталітичного комплексу, в якому також враховано активацію аміногрупи аміну за рахунок Н-зв'язку з карбонільною групою ацилата цирконію, що утворився.

З урахуванням наведених даних [29, 30] щодо впливу ацилатного ліганда в координаційній сфері центрального атома каталізатора наведено приклад фрагменту гіпотетичного каталітичного комплексу (I) (схема нижче), структуру якого складено за аналогією з комплексами для реакцій (1) аніліну і його заміщених з бензойною кислотою, описаними в роботах [6, 8]. У ньому можлива активація ХБК за рахунок координації її карбонільної і



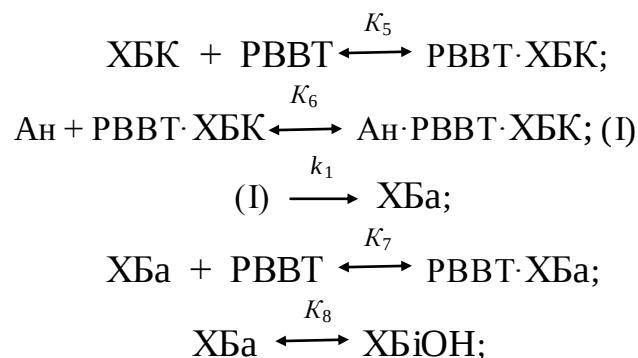
R = XC₆H₄COO, BuO, OH, =O; n = 1, 2..5...10...

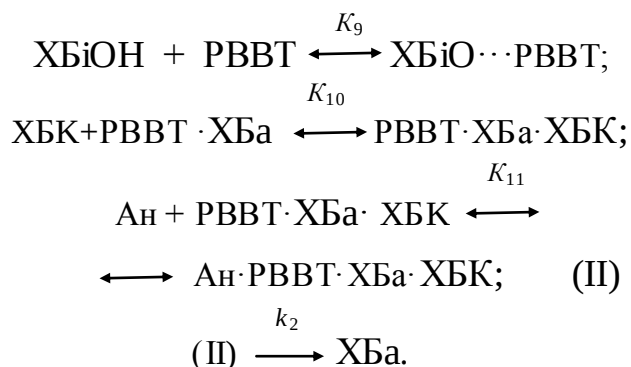
оксигрупи з чотирма атомами титану; підвищення ефективності каталізу атомами титану як електрофільними центрами каталізу, якщо X — заміщений бензоатний ліганд; активація аніліну при утворенні Н-зв'язку киснів карбонільних груп двох заміщених бензоатних лігандів з воднем аміногрупи.

Не виключено, що ефективність такого каталізатора може змінюватися залежно від природи X, як у роботі [29].

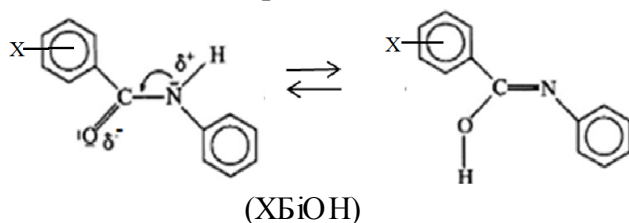
У комплексі (II) один з атомів титану пов'язаний, першою чергою, з утворенням ХБА, що приводить до наявності у останнього відносно кислого атома водню в NH-групі. При цьому карбонільна група ХБК може активуватися за рахунок взаємодії як з одним атомом титану, так і за допомогою Н-зв'язку з кислим воднем NH-групи, що і відповідає маршруту кислотного каталізу. Фрагменти в комплексах (I), (II), що відрізняються, виділено для повноти сприйняття.

Згідно з даними робіт [6, 8], отримання ХБА (рівняння (1)) може здійснюватися за двома маршрутами каталізу, умовно названими: координаційний (k_1) і кислотний (k_2). На початку реакції відбуваються активація ХБК (K_5) і аніліну (K_6) в комплексі (I), отримання ХБА (k_1) і кислотного каталізатора (K_7), таутомерні перетворення ХБА, що утворився, з амідної в імідну форму ХБіОН (K_8), взаємодія останньої з РВВТ (K_9), активація ХБК (K_{10}) і аніліну (K_{11}) у комплексі (II), отримання ХБА (k_2) за маршрутом кислотного каталізу:



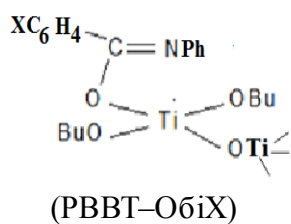


На мал. 6 (крива 3) показано можливу зміну частки імідної форми (НОБіХ) ХБА в неполярному розчиннику залежно від електронних властивостей замісника X, як зазначено в роботах [6, 8]:



Раніше [6, 8], тільки з урахуванням амідно-імідної таутометрії, вдалося пояснити кінетичні закономірності каталітичного отримання бензаніліду залежно від величини σ -констант X при додаванні заміщених бензанілідів $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$ у реакції БК з АнХ, що каталізуються РВТ.

Нижче наведено фрагмент такого комплексу (РВВТ–ОБіХ), що утворився при реакції з РВВТ (K_9), який, як видно, не має кислого атома водню біля атома азоту, що призводить до зменшення концентрації кислотного каталізатора і пригнічення каталізу:



З урахуванням наведених вище рівнянь баланс по $[\text{РВВТ}]_t$ у процесі реакції можна зобразити як:

$$\begin{aligned}
 [\text{РВВТ}]_0 &= [\text{РВВТ}]_t + K_5 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t + \\
 &+ K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + \\
 &+ K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБа}] + K_9 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{НОБіХ}] + \\
 &+ K_{10} \cdot K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}] + K_{11} \cdot K_{10} \cdot K_7 \cdot \\
 &[\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}] \cdot [\text{Ан}]_t, \quad (11)
 \end{aligned}$$

де $[\text{РВВТ}]_t$ і $[\text{Ан}]_t$ — концентрації РВВТ і Ан у момент часу t .

Баланс по амідній та імідній формам заміщеного бензаніліду в першому наближенні можна зобразити як:

$$\begin{aligned}
 [\text{ХБа}]_t &= [\text{ХБа}] + K_8 \cdot [\text{ХБа}]; \\
 [\text{ХБа}] &= [\text{ХБа}]_t / (1 + K_8),
 \end{aligned}$$

де $[\text{ХБа}]_t$ — концентрація отриманого ХБа в момент часу t . Тоді:

$$[\text{РВВТ}]_t = \frac{[\text{РВВТ}]_0}{Q1} = \frac{(1 + K_8) \cdot [\text{РВВТ}]_0}{Q2}, \quad (12)$$

де $Q1 = 1 + K_5 \cdot [\text{ХБК}]_t + K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + K_7 \cdot [\text{ХБа}] + K_9 \cdot [\text{НОБіХ}] + K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}] + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}] \cdot [\text{Ан}]_t$.

$$\begin{aligned}
 Q2 &= 1 + K_8 + K_5 \cdot [\text{ХБК}]_t + K_5 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБК}]_t + \\
 &+ K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + \\
 &+ K_5 \cdot K_6 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + \\
 &+ K_7 \cdot [\text{ХБа}]_t + K_9 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБа}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}]_t \cdot [\text{Ан}]_t
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W_{\text{кат}} &= (k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 + k_2 \cdot K_{11} \cdot K_{10} \cdot K_7 \cdot [\text{ХБа}]) \cdot \\
 &\cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t = \frac{Q3}{Q2}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

де $Q3 = (k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 + k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_8 + k_2 \cdot K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБа}]_t) \cdot [\text{Ан}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{РВВТ}]_0$.

У міру зростання σ -констант реакційна здатність аніліну по обох маршрутах каталізу буде зменшуватися (рис. 6, крива 4), а реакційна здатність ХБК, з урахуванням даних зі швидкості реакції з аніліном бензоїлхлориду (рівняння (5)) і впливу заміщеного бензоатного ліганда на ефективність електрофільного центра каталізу в комплексах I і II, навпаки, зростатиме (рис. 6, крива 5). За таких протилежних залежностей реакційної здатності ХБК і аніліну від σ -констант значення k_1 і k_2 можуть змінюватися незначно (рис. 6, криві 6, 7).

У момент часу $t = 0$, $[ХБа]_0 = 0$, $[ХБК]_t$ близька до $[ХБК]_0$, $[Ан]_t$ близька до $[Ан]_0$, реалізується тільки маршрут координаційного каталізу:

$$[РВВТ]_0 \approx [РВВТ]_t + K_5 \cdot [РВВТ]_t \cdot [ХБК]_0 + K_5 K_6 \cdot [РВВТ]_t \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0.$$

Рівняння (12) для $[РВВТ]_t$ можна перетворити до вигляду:

$$\begin{aligned} [РВВТ]_t &= \\ &= \frac{[РВВТ]_0}{(1 + K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0)}; \end{aligned}$$

рівняння (13) — до вигляду:

$$\begin{aligned} W_{кат} &= \\ &= \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot [РВВТ]_0 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0}{(1 + K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0)} = \\ &= k_{кат} \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0, \end{aligned} \quad (14)$$

де

$$k_{кат} = \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot [РВВТ]_0}{(1 + K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0)}.$$

Якщо X — сильний електродонор, значення значення k_1 , K_2 — малі, K_6 — велике. Можна припустити, що $K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0 \gg 1$; $K_6 \cdot [Ан]_0 \gg 1$, а $k_{кат}$ (рівняння (14)), з урахуванням виразу $[РВВТ]_0$ з рівняння (8), обчислюється як:

$$\begin{aligned} k_{кат} &= \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot \text{const}1 \cdot K_2}{(K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0)} = \\ &= \frac{k_1 \cdot K_6 \cdot [РВТ]_0 \cdot K_2}{K_6 \cdot [Ан]_0 \cdot (1 + K_3 \cdot [Н_2О]_0)} = \\ &= \frac{k_1 \cdot [РВТ]_0 \cdot K_2}{[Ан]_0 \cdot (1 + K_3 \cdot [Н_2О]_0)}. \end{aligned} \quad (15)$$

Як видно з рівняння (15), $k_{кат}$ відносно швидко змінюється пропорційно $k_1 \cdot K_2$, які ростуть у міру збільшення значень σ -констант і переходу до слабких електроно-донорів X , що відповідає експериментальній кривій (рис. 2. крива А).

Якщо X — сильний електроакцептор, значення k_1 , K_1 , K_4 — великі; K_6 — малі. Можна припустити, що $K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0 \ll 1$; $K_6 \cdot [Ан]_0 \ll 1$; а $k_{кат}$ (рівняння (14)), з урахуванням виразу $[РВВТ]_0$ з рівняння (9), обчислюється як:

$$\begin{aligned} k_{кат} &= \\ &= \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot [РВТ]_0 \cdot K_1}{(1 + K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0) \cdot (K_1 + K_4 \cdot 0.5)} = \\ &= \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot [РВТ]_0 \cdot K_1}{(K_1 + K_4 \cdot 0.5)}. \end{aligned} \quad (16)$$

Оскільки K_1 знаходиться в чисельнику і в знаменнику рівняння (16) k_1 , K_1 , K_4 — знижуються, а K_6 — зростає в міру зменшення значень σ -констант і переході до слабких електроакцепторів, $k_{кат}$, в першому наближенні, змінюється мало,

що близько до експериментальної кривої (рис. 2, крива А).

По мірі протікання реакції в момент часу $t \neq 0$, можна припустити існування тільки маршруту кислотного каталізу, коли фактично весь РВВТ пов'язаний у комплекс із ХБА, і $K_7 \gg K_5$ (у роботі [31] показано, що в апротонному 1,2-дихлоретані основність бензаніліду на чотири порядки перевищує таку для заміщених бензойних кислот). Тоді, виходячи з рівняння (12):

$$[\text{РВВТ}]_t = \frac{(1+K_8) \cdot [\text{РВВТ}]_0}{Q_4},$$

$$\text{де } Q_4 = 1 + K_8 + K_9 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБА}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t + K_7 \cdot [\text{ХБА}]_t.$$

Як показано в роботі [6], кислотність заміщених бензанілідів $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}$ посилюється електроноакцепторними замісниками і пригнічується електронодонорними групами, і ця залежність підпорядковується рівнянню Гамета в координатах $\text{p}K_a$ відповідного заміщеного бензаніліда — σ . Можна припустити, що кислотність комплексів ХБА з РВВТ також змінюється подібним чином (рис. 6, крива 8).

Складніша залежність буде для концентрації кислотного катализатора $K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t$. Якщо Х — сильний електронодонор, K_8 близька до нуля, імідної форми НОБіХ мало (рис. 6, крива 3). Тоді можна припустити, що $K_7 \cdot [\text{ХБА}] \gg K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБА}] + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t \cdot [\text{ХБА}]$, $K_8 \ll 1$; а вираз:

$$\begin{aligned} K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t &= \frac{K_7 \cdot [\text{ХБА}]_t \cdot [\text{РВВТ}]_0}{Q_5} \\ &= \frac{K_7 \cdot [\text{ХБА}]_t \cdot [\text{РВВТ}]_0}{K_7 \cdot [\text{ХБА}]_t \cdot K_2 \cdot \text{const1}} = [\text{РВВТ}]_0 = \\ &(\text{де } Q_5 = K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t + K_7 \cdot [\text{ХБА}]_t) \end{aligned}$$

— швидко зростає при переході до слабких електронодонорів Х (рис. 6, крива 9).

$$\begin{aligned} W_{\text{кат}} &= k_2 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot K_2 \cdot \text{const1} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t = \\ &= k_{\text{кат}} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\text{де } k_{\text{кат}} = k_2 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot K_2 \cdot \text{const1}.$$

При зростанні σ -констант k_2 , K_2 — малі і ростуть, K_{11} — велика і падає, K_{10} має середнє значення, а $k_{\text{кат}}$ (рівняння (17)) збільшується відносно швидко в міру переходу до слабких електронодонорних Х, що також близько до експериментальної кривої (рис. 2, крива А).

Якщо Х — сильний електроноакцептор, K_8 має відносно високе значення, імідної форми НОБіХ багато (рис. 6, крива 3). Тоді можна припустити, що $K_8 \cdot K_9 \cdot [\text{ХБА}]_t \gg K_8 + K_7 \cdot [\text{ХБА}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t$, $K_8 \gg 1$; а вираз:

$$\begin{aligned} K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБА}]_t &= \frac{K_7 \cdot [\text{ХБА}]_t \cdot K_8 \cdot [\text{РВВТ}]_0}{K_9 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБА}]_t} = \\ &= \frac{K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_0}{K_9} = \frac{K_7 \cdot K_1 \cdot \text{const2}}{K_9 \cdot K_4} \end{aligned}$$

— швидко зростає при переході до слабких електроноакцепторів Х (рис. 6, крива 9).

$$W_{\text{кат}} = \frac{k_2 \cdot K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{АН}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{РВВТ}]_0}{K_9} =$$

$$= k_{\text{кат}} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{АН}]_t, \quad (18)$$

$$\text{де } k_{\text{кат}} = \frac{k_2 \cdot K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot K_1 \cdot \text{const}2}{K_9 \cdot K_4}.$$

При зменшенні σ -констант k_2 , K_1 , K_4 , K_9 великі, але падають; K_{11} — мала і зростає; K_7 , K_{10} — мають середнє значення; $k_{\text{кат}}$ (рівняння (18)) може зазнавати невеликі зміни в міру переходу до слабких електроноакцепторних X , оскільки у чисельнику і в знаменнику є константи, які змінюються симбатно, що також близько до експериментальної кривої (рис. 2, крива А).

Цікаво розглянути вплив X у ХБК, що мають низьку реакційну здатність, яка не відповідає очікуваній, виходячи зі значень σ_X -констант.

Відносно низькі значення $k_{\text{кат}}$ для амінобензойних кислот ($X = 3$ - і 4 -NH₂) можуть бути зумовлені збільшеною концентрацією аміну, в якості якого реагує як анілін, так і сама амінобензойна кислота. Не виключено, що отримання поліамідів може приводити до багатоточкової координації з ними РВВТ і пригнічення каталізу реакції (1). Так, відомо [32], що титаноцендіхлорид конденсується з амінокарбоновими кислотами з утворенням полімерів.

Для перевірки такого варіанту інгібування вивчили синтез бензаніліду (рівняння (1)) у присутності 10% мол. по відношенню до БК 4-амінобензойної ки-

слоти в порівняльних умовах. Показано, що таке додавання не знижує вихід бензаніліду.

Відома координація сполук титану з ХБК ($X = 4$ -NH₂) по аміно-, а не карбонільній групі [33], що не приводить до її активації до нуклеофільної атаки і може бути причиною низької реакційної здатності 4-амінобензойної кислоти.

Нульовий вихід анілідів ізо- і терефталевої кислот може бути наслідком високої концентрації карбоксильних груп, що, як показано раніше для бензойної кислоти [19], призводить до утворення «зшитих» РВВТ* (K_4) і пригнічення каталізу. У роботі [32] встановлено отримання подібного «зшитого» циклічного комплексу, що являє собою продукт конденсації чотирьох молекул терефталевої кислоти з чотирма молекулами дициклопентадієнілдіхлориду титану.

Непрямим підтвердженням такого механізму впливу на РВТ може служити зниження виходу бензаніліду (рівняння (1)) у співставних умовах при додаванні 10 % мол. по відношенню до БК терефталевої кислоти з 86 до 60 % за 2 год.

У роботі [4] встановлено інгібування каталізу ТВТ реакції бензойної кислоти з аніліном додаваннями 3- і 4-оксибензойної кислот, запропонований механізм його дії за рахунок перенесення електронів з ароматично пов'язаної оксигрупи на атом титану, що супроводжується зниженням ефективного заряду останнього.

Відомі комплекси TiCl₄ і ТБТ із фенолами по ароматичній оксигрупі, що

мають яскраве, часто помаранчево-червоне, забарвлення [34]. Проведено їхнє квантово-хімічне моделювання і показано, що розраховані заряди атомів титану змінюються від +1.804 до +1.629 [35]. Ці величини істотно відрізняються від передбачуваних (у випадку іонного зв'язку) зарядів на кожній молекулі ліганду -2 і на атомі титану +4, що може свідчити про зниження Льюїсовської кислотності сполук титану.

На прикладі синтезу комплексів типу ArOTiCl_3 відзначено, що арильний кисень здійснює електронодонорну дію, знижує кислотність Льюїса атома Ti і змінює тим самим каталітичну активність комплексів у різних реакціях [36].

З метою підтвердження можливого утворення комплексів із переносом заряду вивчене забарвлення *орто*-ксилольних розчинів різних ХБК з РВТ. Встановлено, що ХБК ($X = 3\text{-OH}$ і 4-OH) утворюють з РВТ оранжово-червоні розчини, з яких випадає червоний осад. Для інших ХБК ($X = 3\text{-NH}_2$, 4-I , 3-OCH_3 , 3-CH_3 , 4-CH_3) кінцеві розчини мають жовтий або світло-жовтий колір. Мабуть, оксибензойні кислоти в досліджуваній реакції (1) також утворюють із РВТ комплекси з ароматично пов'язаною оксигрупою, що призводить до зниженої активності електрофільного центру каталізу.

Таким чином, дослідження каталізованої полібутоксититанами реакції заміщених бензойних кислот з аніліном показало складну роль замісників в ядрі вихідної карбонової кислоти. Остання, зв'язуючись на самому початку реакції з аніліном в Н-комплекс, впливає таким чином на гідролітичну стійкість, структуру і ката-

літичну активність заміщених полібутокібензоатів титану, що утворюються, є істинним біфункціональним каталізатором, який забезпечує протікання реакції по маршруту координаційного каталізу.

Можливий двоякий вплив X у заміщених бензоатах титану на ефективність біфункціонального каталізатора. Що більше значення σ_X і відтягування електронів від атома титану, то сильнішим є електрофільний центр каталізу. Що меншим є значення σ_X і сильніший Н-зв'язок карбонільної групи заміщеного бензоату титану з воднем аміногрупи аніліну, то сильнішим є нуклеофільний центр каталізу.

Синтезований по ходу реакції заміщений бензанлід утворює комплекс із полібутокібензоатами титану, який є біфункціональним кислотним каталізатором амідування. Його концентрація збільшується пропорційно не до загальної кількості заміщеного утвореного бензанліду, а лише концентрації його амідної форми. Імідна форма заміщеного бензанліду, що утворюється в масі в результаті таутомірних перетворень, виступає в ролі інгібітора каталізу і не утворює кислотний каталізатор.

Такі складні закономірності каталізу відображає форма гаметівської кривої кореляції констант швидкості другого порядку двома відрізками прямих для окремих груп заступників з $\rho = 1.76$ (електронодонори) і 0.12 (електроноакцептори).

Практичний синтез заміщених бензанлідів реакцією заміщених бензойних кислот з аніліном можна проводити успішно у атмосфері повітря.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МЕТА- И ПАРАЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С АНИЛИНОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ПОЛИБУТОКСИТИНАТАМИ

Л. Я. Штейнберг*

Научно-техническое учреждение «Институт химической технологии и промышленной экологии», пл. Химиков, 3, Рубежное, Луганская обл., 93009, Украина
*e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

Катализ полибутоксититанатами ацилирования анилина мета- и паразамещенными бензойными кислотами приводит к получению замещенных бензанилидов. Константы скорости этой реакции второго порядка (первый по анилину и замещенной бензойной кислоте; кипящий *орто*-ксилол, 145 °C) хорошо коррелируются по уравнению Гаммета двумя отрезками прямых для отдельных групп заместителей с $\rho = 1.76$ (электронодоноры) и 0.12 (электроноакцепторы). Из этой зависимости выпадают оксibenзойные и фталевые кислоты, не реагирующие с анилином и ингибирующие взаимодействие последнего с бензойной кислотой.

На основании этих данных, а также результатов ранее проведенного в сопоставимых условиях исследования взаимодействия замещенных анилинов с бензойной кислотой, предложен механизм бифункционального катализа за счет образования в первые минуты реакции *in situ* полибутоксibenзоатов титана — истинных катализаторов процесса. Нуклеофильный центр катализатора может быть представлен карбонильной группой связанного с атомом титана замещенного бензоата, образующего Н-связь с атомами водорода аминогруппы анилина, активированного таким образом к взаимодействию с замещенной бензойной кислотой. В качестве электрофильного центра катализатора, активиру-

ющего карбонильную группу замещенной бензойной кислоты к нуклеофильной атаке анилином, могут выступать атомы титана полититаната (координационный катализ) и их комплексы с образующимися замещенными бензанилидами (кислотный катализ). Связанный с замещенным бензоатом атом титана проявляет, в зависимости от природы заместителя, различную каталитическую активность.

К л ю ч е в ы е с л о в а: полибутоксититанаты, кинетика, константа скорости реакции, замещенные бензойные кислоты, анилин, замещенные бензанилиды, уравнение Гаммета, катализ.

INFLUENCE OF SUBSTITUTES ON THE RATE OF THE REACTION OF META- AND PARASUBSTITUTED BENZOIC ACIDS WITH ANILINE, CATALYZED BY POLYBUTOXYTITANATES

L.Ya. Shteinberg*

The Scientific-technical institution «Institute of chemical technology and industrial ecology», Chemists square, 3, Rubezhnoye, Luhansk region, 93009, Ukraine
*e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

The polybutoxytitanates catalysis of acylation of anilines by meta- and parasubstituted benzoic acid results in substituted benzanilides. The rate constants of this second-order reaction (the first in terms of aniline and substituted benzoic acid; boiling *ortho*-xylene, 145 °C) correlates well according to the Hammett equation with two straight lines for individual groups of substituents with $\rho = 1.76$ (electron donors) and 0.12 (electron acceptors). Oxybenzoic and phthalic acids, that do not react with aniline and inhibit the interaction of the latter with benzoic acid, fall out of this dependence.

Based on these data, as well as the results of a previous studies of the interaction of substituted anilines with a benzoic acid made under comparable conditions, a mechanism of bifunctional catalysis due to the formation of titanium polybutoxybenzoates in the first minutes of the reaction in situ — the true catalysts of the process, is proposed. The nucleophilic center of the catalyst can be represented by the carbonyl group of a substituted benzoate bound to a titanium atom, forming an H-bond with hydrogen atoms of the amino group of aniline, thus activated to react with a substituted benzoic acid.

The titanium atoms of polytitanate (coordination catalysis) and their complexes with the resulting substituted benzanilides (acid catalysis) can act as the electrophilic center of a catalyst that activates the carbonyl group of a substituted benzoic acid to nucleophilic attack by aniline. A titanium atom bound to a substituted benzoate exhibits, depending on the nature of the substituent, various catalytic activity.

K e y w o r d s: polybutoxytitanates, kinetics, reaction rate constant, substituted benzoic acids, aniline, substituted benzanilides, Hammett equation, catalysis.

ЛІТЕРАТУРА

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. – **24**. – P. 2714–2742.
4. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Металлокомплексный катализ при ацилировании анилина замещёнными бензойными кислотами // Журн. орган. химии. – 1988. – **24**, № 9. – С. 1968–1972.
5. Кондратов С. А., Штейнберг Л. Я., Шейн С. М. Каталитический синтез анилида 2,3-оксинафтойной кислоты // Журн. орган. химии. – 1993. – **29**, № 9. – С. 1914–1915.
6. Штейнберг Л. Я. Влияние заместителей на скорость реакции замещённых анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами // Укр. хим. журн. –2020. – **86**, № 1. – С. 3–23.
7. Штейнберг Л. Я. Катализ в реакциях ацилирования ариламинов ароматическими карбоновыми кислотами: дисс. канд. хим. н. – М., 1988.
8. Штейнберг Л. Я. Влияние добавки замещённых бензанилидов на скорость катализируемой тетрабутоксититаном и полибутоксититанатами реакции анилина с бензойной кислотой // Укр. хим. журн. – 2019. – **85**, № 1. – С. 19–31.
9. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1985.
10. Маслош В. З., Часнык О. Ф., Попов А. Ф. и др. Кинетика реакции бензойной кислоты с аминами в расплавах // Докл. АН Украинской ССР. Сер. Б. Геологические, химические и биологические науки. – 1982, № 4. – С. 37–39.
11. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. – Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1966.
12. Davis M. M., Hetze H. B. Relative strengths of forty aromatic carboxylic acids in ben-

- zene at 25 °C // J. Res. National Bureau of Standards. – 1958. – **60**, № 6. – P. 569–592.
13. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. – М. – Л.: Химия, 1964.
14. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and amines under microwave irradiation // Tetrahedron. – 2002. – **58**, № 11. – P. 2155–2162.
15. Charville H., Jackson D. A., Hodges G. et al. The Uncatalyzed direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding // Eur. J. Org. Chem. – 2011. – № 30. – P. 5981–5990.
16. Бендер М., Бергерон Р., Комияма М. Биоорганическая химия ферментативного катализа. – М.: Мир, 1987.
17. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. – Киев: Наук. думка, 1981.
18. Штейнберг Л. Я. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой продуктами гидролиза тетрабутоксититана реакции образования бензанилида // Укр. хим. журн. – 2017. – **83**, № 12. – С. 1–12.
19. Штейнберг Л. Я., Маршалова В. В., Шейн С. М. Влияние концентрации бензойной кислоты на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Журн. общей химии. – 2012. – **82**, № 5. – С. 798–806.
20. 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. 1463–1468.
21. Khitrov G. A., Strouse G. F., Gaumet J.-J. Characterization $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_5)_8(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_8$ by electrospray time of flight mass spectrometry // J. Amer. Soc. Mass spectrum. – 2004, № 15. – P. 260–267.
22. https://pure.mpg.de/rest/items/item_2452797/component/file_2452796/content Benedetti Cesare. Multifunctional metal oxocluster / polymer hybri nanoparticles. Dis. Dr. rer. nat. – Mainz, 2017.
23. Janek M., Radtke A., Muziol T.M., Jerzykiewicz M., Piszczek P. Tetranuclear oxotitanium clusters with different carboxylate aromatic ligands: optical properties, DFT calculations, and photoactivity // Materials. – 2018. № 11. – P. 1661–1687; doi: 10.3390/ma11091661. www.mdpi.com/journal/materials
24. Janek M., Muziol T. M., Piszczek P. The structure and photocatalytic activity of the tetranuclear titanium (IV) oxocomplex with 4-aminobenzoate ligands // Polyhedron. – 2018. – **141**, № 15. – P. 110–117.
25. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Вода как регулятор каталитической активности тетрабутоксититана в реакции амидообразования // Кинетика и катализ. – 1999. – **40**, № 4. – С. 566–571.
26. 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.
27. Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. – М.: Мир, 1985.
28. Носова Д. А. Влияние агрегации на спектральные характеристики производных бензойной кислоты: дисс. канд. физ.-

мат. н. –С.-П. – С.-Петербургский государственный университет, 2018.

29. 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.
30. Lundberg H., Tinnis F., Zhang J. et al. Mechanistic elucidation of zirconium-catalyzed direct amidation // J. Amer. Chem. Soc. — 2017. — **139**, № 6. — P. 2286–2295.
31. Kaupmees K., Järviste R., Leito I. Basicity of very weak bases in 1,2-dichloroethane // Chem. Eur. J. — 2016. — **22**, № 48. — P. 17445–17449.
32. Dang Y. Coordination chemistry of cyclopentadienyl titanium carboxylates and related complexes // Coord. Chem. Rev. — 1994. — **135–136**. — P. 93–128.
33. Попова Т. Н. Координационные соединения металлов подгруппы титана с азот- и кислородсодержащими лигандами: дисс. канд. хим. н. — Кишинев, 1980.
34. Ромашкин С. В. Исследование свойств и превращений тетрабутоксититана с органическими дигидроксисоединениями: дисс. канд. хим. н. — М., 2013.
35. Абсалан Яхья. Комплексные соединения металлов IVB-группы с некоторыми гидроксилсодержащими лигандами и их использование для синтеза наноразмерных фотодegradации полифенолов: дисс. канд. хим. н. — М., 2018.
36. Jianwei Wang, Yingchun Ren, Sheng Xu, Puke Mi. Synthesis of ArOTiCl_3 complexes and their application for ethylene polymerization and copolymerization // Advances in Materials Research. — 2017. — **6**, № 3. — P. 303–316.
1. Leggio A., Bagala J., Belsito E. L., Comandu 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., Adolfsen H. Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines. Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**: 2714.
4. Shteinberg L.Ya., Kondratov S. A., Shein S. M. Metallocomplex catalysis in the acylation of aniline by substituted benzoic acids. // Zhurn. organ. khimii. — 1988. — **24**(9): 1968.
5. Kondratov S.A., Shteinberg L.Ya., Shein S.M. Catalytic synthesis of anilide of 2,3-hydroxynaphthoic acid. // Zhurn. organ. khimii. — 1993. — **29**(9): 1914.
6. Shteinberg L.Ya. The effect of substituents on the reaction rate of substituted anilines with benzoic acid, catalyzed by polybutoxytitanates. // Ukr. khim. zhurn. — 2020. — **86**(1): 3.
7. Shteinberg L.Ya. Catalysis in the acylation of arylamines by aromatic carboxylic acids: Dis. cand. chemical sciences. — Moscow, 1988.
8. Shteinberg L.Ya. The effect of the addition of substituted benzanilides on the rate of the reaction of aniline with benzoic acid, catalyzed by tetrabutoxy titanium and polybutoxytitanates // Ukr. khim. zhurn. — 2019. — **85**(1): 19.
9. Panchenkov G. M., Lebedev V. P. Chemical kinetics and catalysis. Training for universi-

REFERENCES

- ties. – Moscow: Khimiya, 1985) [in Russian].
10. Maslosh V. Z., Chasnyk O. F., Popov A. F., Kudyukov 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.
 11. Zhdanov Yu. A., Minkin V. I. Correlation analysis in organic chemistry. – Rostov: Publishing house of Rostov University, 1966 [in Russian].
 12. Davis M. M., Hetze H. B. Relative strengths of forty aromatic carboxylic acids in benzene at 25 °C. *J. Res. National Bureau of Standards.* – 1958. **60**(6): 569.
 13. Albert A., Serjeant E. Acid and base ionization constants. – M. – L.: Khimiya, 1964 [in Russian].
 14. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and amines under microwave irradiation. *Tetrahedron.* – 2002. – **58**(11): 2155.
 15. 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.
 16. Bender M., Bergeron R., Komiyama M. Bioorganic chemistry of enzymatic catalysis. – M.: Mir, 1987 [in Russian].
 17. Litvinenko L. M., Oleynik N. M. Organic catalysts and homogeneous catalysis. – Kyiv: Naukova dumka, 1981 [in Russian].
 18. 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.
 19. 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. obsh. khimii.* 2012. **82**(5): 798.
 20. 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 benzanylide. – *Zhurn. obsh. khimii.* – 2008. – **78**(9): 1463.
 21. Khitrov G. A., Strouse G. F., Gaumet J.-J. Characterization of $Ti_6O_4(O_2C_4H_5)_8(OCH_2CH_3)_8$ by electrospray time of flight mass spectrometry. *J. Amer. Soc. Mass spectrum.* – 2004. (15): 260.
 22. https://pure.mpg.de/rest/items/item_2452797/component/file_2452796/content Benedetti Cesare. Multifunctional metal oxocluster/ polymer hybri nanoparticles: *Dis. Dr. rer. nat.* – Mainz, 2017.
 23. Janek M., Radtke A., Muzioł T. M., Jerzykiewicz M., Piszczek P. Tetranuclear oxotitanium clusters with different carboxylate aromatic ligands: optical properties, DFT calculations, and photoactivity. *Materials*, 2018. (11): 1661; doi:10.3390/ma11091661. www.mdpi.com/journal/materials
 24. Janek M., Muzioł T.M., Piszczek P. The structure and photocatalytic activity of the tetranuclear titanium (IV) oxocomplex with 4-aminobenzoate ligands. *Polyhedron.* – 2018. – **141**(15): 110.
 25. 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.
 26. Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Mishchenko 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.
27. Shmid R., Sapuov V.N. Non-formal kinetics. In search of ways of chemical reactions. – Moscow: Mir, 1985 [in Russian].
28. Nosova D. A. The effect of aggregation on the spectral characteristics of benzoic acid derivatives: *Dis. cand. physics and mathematics sciences.* – S.-P., 2018.
29. Litvinenko L. M., Garkusha-Bozko I. P., Oleynik N. M., Klebanov M. S., Nesterenko Yu. A. Tin (IV) compounds are catalysts for the peptide formation reaction. The effect of the structure of catalysts. // *Zhurn. organ. khimii.* – 1981. – **17**(2): 307.
30. Lundberg H., Tinnis F., Zhang J., Algarra A., Himo F., Adolfsson H. Mechanistic elucidation of zirconium-catalyzed direct amidation. *J. Amer. Chem. Soc.* – 2017. – **139**(6): 2286.
31. Kaupmees K., Järviste R., Leito I. Basicity of very weak bases in 1,2-dichloroethane. // *Chem. Eur. J.* – 2016. – **22**(48): 17445.
32. Dang Y. Coordination chemistry of cyclopentadienyl titanium carboxylates and related complexes. *Coordination Chemistry Reviews.* – 1994. – **135–136**: 93.
33. Popova T. N. Coordination compounds of metals of the subgroup of titanium with nitrogen- and oxygen-containing ligands: *Dis. cand. chemical sciences.* – Kishinyov, 1980.
34. Romashkin S. V. Study of the properties and transformations of tetrabutoxy titanium with organic dihydroxy compounds: *Dis. cand. Chemical sciences.* – Moscow, 2013.
35. Absalan Yahya. Metal complex compounds of group IVB with certain hydroxyl-containing ligands and their use for the synthesis of nanosized photodegradation of polyphenols: *Dis. cand. chemical sciences.* – Moscow, 2018.
36. Jianwei Wang, Yingchun Ren, Sheng Xu, Puke Mi. Synthesis of ArOTiCl_3 -complexes and their application for ethylene polymerization and copolymerization. *Advances in Materials Research.* – 2017. – **6**(3): 303.

Надійшла 26.05.2020