

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 03

Том 87 / Vol. 87

2021

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. К. Трунова, А. М. Міщенко, Т. О. Макотрик

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ

Pr(III) із Zn(II), Co(II) НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРАОЦТОВОЇ

ТА ЕТИЛЕНДІАМІНДІАНТАРНОЇ КИСЛОТ3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Л. Я. Штейнберг

ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ ОРТОЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ

КИСЛОТ З АНІЛІНОМ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ ПОЛІБУТОКСИТИТАНАТАМИ18

Діамант В. А.

НОВІ НЕВОДНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ НА ОСНОВІ КОРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК БОРУ41

Колбасов Г. Я., Кублановський В. С., Берсірова О. Л., Сахненко М. Д., **Ведь М. В.,**

Кунтий О. І., Решетняк О. В., Посудієвський О. Ю.

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ І СИСТЕМ (ЕФМС)61

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O. K. Trunova, A. M. Mishchenko, T. O. Makotryk

SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF HETEROMETALLIC COMPLEXES
OF Pr(III) WITH Zn(II), CO(II) BASED ON ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC
AND ETHYLENEDIAMINEDISUCCINIC ACIDS 3

PHYSICAL CHEMISTRY

L. Ya. Shteinberg

INFLUENCE OF SUBSTITUTES ON THE RATE OF THE REACTION OF ORTHOSUBSTITUTED
BENZOIC ACIDS WITH ANILINE, CATALYZED BY POLYBUTOXYTITANATES 18

V. A. Diamant

NOVEL NON-AQUEOUS ELECTROLYTES BASED ON COORDINATION BORON
COMPOUNDS 41

Kolbasov G.Ya., Kublanovsky V.S., Bersirova O.L., Sakhnenko M.D., Ved M.V.,

Kuntyi O.I., Reshetnyak O.V., Posudiyevskiy O.Yu.

ELECTROCHEMISTRY OF FUNCTIONAL MATERIALS AND SYSTEMS (EFMS) 61

СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ Pr(III) З Zn(II), Co(II) НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНДІАМІН-ТЕТРАОЦТОВОЇ ТА ЕТИЛЕНДІАМІНДІАНТАРНОЇ КИСЛОТ

О. К. Трунова*, А. М. Міщенко, Т. О. Макотрик

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ 03142, просп. Акад. Палладіна, 32/34, *e-mail: trelkon@gmail.com

Синтезовані та спектроскопічно охарактеризовані нові f-d-гетерометалічні комплекси Pr(III), Co(II), Zn(II) з амінополікарбоновими кислотами (етилендіамінтетраоцтовою, етилендіаміндіантарною). Показано, що синтез ГМК доцільно проводити на основі моноядерних полікарбоксилатів 3d-металів, які виступають як «будівельний блок» для отримання гетеробіядерної сполуки шляхом екзокоординації додаткових іонів металів. Показано, що f-d-комплекси належать до комплексів «згорнутого» типу, в яких ліганд-комплексон реалізує максимальну дентатність до Pr(III), а координаційна сфера 3d-катиону формується ланцюговими карбоксильними групами $L^{1,2}$ і внутрішньосферними молекулами води. Гетероядерні комплекси на кілька порядків стійкіші моноядерних за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоциклів із донорними атомами лігандів. Обговорено вплив низки факторів на спектроскопічні властивості ГМК та проведено порівняння спектроскопічних характеристик етилендіамінтетраацетатів та етилендіаміндисукцинатів.

Ключові слова: гетерометалічні комплекси, празеодим, 3d-метали, амінополікарбонові кислоти.

ВСТУП. В останні роки дослідники приділяють значну увагу пошуку шляхів створення нових комплексних сполук, які містять в одній внутрішній координаційній сфері два метали різної природи, які розташовані у відносній близькості один до одного і, як правило, пов'язані в єдиний металоостов за допомогою O, N-функціональних груп (гетерометалічні комплекси, ГМК). Саме в таких сполуках найбільш виразно проявляються індивідуальні властивості металів: здатність реалізувати максимальне координаційне число, стабілізувати нестабільний ступінь окислення тощо. Це дозволяє створювати комплекси, які мають певну сукупність властивостей, що, своєю чергою, призводить до урізноманітнення галузей їхнього застосування. Незважаючи на достатню кількість досліджень у напрямку синтезу та вивчення ГМК 3d- та 4f-металів з O, N, S, P-вмісними органічними лігандами, відкритими залишаються

вості металів: здатність реалізувати максимальне координаційне число, стабілізувати нестабільний ступінь окислення тощо. Це дозволяє створювати комплекси, які мають певну сукупність властивостей, що, своєю чергою, призводить до урізноманітнення галузей їхнього застосування. Незважаючи на достатню кількість досліджень у напрямку синтезу та вивчення ГМК 3d- та 4f-металів з O, N, S, P-вмісними органічними лігандами, відкритими залишаються

питання про спосіб отримання f-d-гетеробіядерних комплексів із полідентатними структуростворюючими лігандами, особливо такими як комплекси, які завдяки наявності донорних атомів у кількості, достатній для скріплення двох різних металів, гнучким конформаційним можливостям та просторовій організації здатні зв'язувати в єдиний координаційний вузол катіони різної природи. В лантанідних амінополікарбоксилатних ГМК 3d-метали можна використовувати і як «антени» передачі енергії для сенсифікації 4f-люмінесценції іонів Ln(III), і як «енергетичні щілини» між триплетним рівнем ліганда та емісійним рівнем іона лантаніду, що полегшує при цьому сенсифікацію його люмінесценції, особливо в ближній ІЧ-області. Слід зазначити, що дані про спектроскопічні властивості гетероядерних f-d-комплексів на основі амінополікарбонових кислот є дуже обмеженими. В літературі найбільш дослідженими є ГМК лантанідів на основі етилендіамінтетраоцтової (H_4EDTA), диетилентриамінпентаоцтової кислот (H_5DTPA) та нітрилотриацетату (H_3NTA), які охарактеризовано за методом PCA [1,2]. В [3] описано гетерометалічний лантанід-поліамінокарбоксилат вісмуту $\{NdBi(EDTA)(NO_3)_2(H_2O)_{7,22}\}_n$, який є 3D-координаційним полімером. Асиметричною структуроутворюючою одиницею комплексу є фрагмент $[(H_2O)_5-Nd(\mu_4-EDTA)Bi(NO_3)_2]\cdot 3H_2O$ (I), а невеликий фрагмент комплексу відповідає складу $[(NO_3)(H_2O)_3-Nd(\mu_4-EDTA)Bi(NO_3)_2]2H_2O$ (II). В обох фрагментах $EDTA^{4-}$ є гексадентатним хелатним лігандом по відношенню до атома Bi і монодентатним лігандом до чотирьох атомів Nd. При цьому в I координаційне число Nd до-

рівнює 9, а його координаційну сферу формують п'ять молекул води та чотири карбонових атоми кисню від 4-х різних іонів $EDTA$. КЧ Bi=9+1 і сформовано набором N_2O_4 $EDTA$ -ліганду і двома NO_3 -групами. Один нітратний аніон координований бідентатно, а другий виступає як псевдо-хелатний ліганд. У II одна хелатна NO_3 -група замінює дві молекули води в координаційному поліедри Nd, але його КЧ залишається 9, а КЧ Bi зменшується до 7. Всі чотири карбоксилатні групи включені в син-анті містки, що забезпечує поєднання будівельних блоків структури в координаційний полімер. Примітно, що в зазначеному комплексі ліганд $EDTA^{4-}$ для координації вперше використовує всі 10 донорних атомів: монодентатно – до 4-х іонів металів, і гексадентатно – до одного іона металу. У всіх інших структурно вивчених ГМ етилендіамінтетраацетатів вісмуту $EDTA$ діє як гекса-, гепта- та максимально октадентатний ліганд [4–6]. Молекули сольватної води беруть участь у водневих зв'язках і займають порожнини, утворені асоціатами Bi і Nd.

Двовимірний 4f-3d гетерометалічний координаційний полімер $Ce_2Co_3(EDTA)_3(H_2O)_{11}\cdot 12H_2O$ синтезовано блоковим методом, використовуючи комплекс $Na[Ce(EDTA)]$ як металоліганд [7]. Комплекс складається з двовимірного фрагмента, в якому десять атомів Ce(III) координуються шістьма карбоновими атомами кисню трьох молекул $EDTA$ та чотирма молекулами води, утворюючи викривлену двошаркову антипризму. Атом Co(II) семікоординований двома атомами N, чотирма атомами O однієї молекули $EDTA$ і одним атомом кисню молекули води. Коорди-

наційний поліедр Co(II) – це одношاپкова тригональна призма. Кожен із хелатних атомів Co з'єднується з двома гідратованими атомами Ce через три бідентні місткові карбоксилатні групи, а кожен атом Ce(III) має три сусідні атоми Co . Ці фрагменти об'єднуються в тривимірну мережу молекулами води між шарами через чисельні водневі зв'язки. В [8] описано гетеробіметалічні комплекси Fe(II) та Gd(III) з DTPA , що містить дві катехольні функціональні групи – $[\text{Fe(NTA)}]_2-[\text{Gd-DTPA(HTA)}_2]$. Внутрішню координаційну сферу лантаніду сформовано трьома атомами нітрогену, двома карбоксилатними і двома амідними атомами оксигену DTPA , а іон Fe(II) координований трьома карбоксильними атомами оксигену та одним атомом нітрогену NTA та зв'язується з катехольними ланками DTPA шляхом заміщення двох водних лігандів.

Отримано нові гетероядерні лантанід-германієві та лантанід-вісмутові комплекси на основі EDTA і DTPA . Доведено, що в комплексах з EDTA координація лантаніду відбувається за допомогою двох валентних зв'язків із карбоксильними групами германій-вмісного ліганду та одним – із ацетатним іоном, а також 6 координаційних зв'язків із молекулами води. Що стосується комплексів на основі DTPA , то координаційний поліедр Ln(III) формується за рахунок тридентатної координації ($2\text{N}+4\text{O}$) двох іонів комплексної кислоти різного ступеня протонування і однієї молекули води [9–11]. Аналіз цитованої літератури показує, що практично у всіх роботах встановлено утворення гетерометалічних комплексів із нерівноцінною координацією металів-комплексоутворювачів до функ-

ціональних груп лігандів: іони лантанідів входять до складу металохелату у вигляді аніона $(\text{ML})^-$, а іон d металу утворює координаційний зв'язок через карбоксильні групи, які виконують місткову функцію.

Кількість робіт із дослідження гетерометалічних комплексів $f-d$ -металів з етилендіаміндіантарною кислотою (H_4EDDS) представлено поодинокими прикладами. Так, в [12] описано неодим-цинкові етилендіаміндисукцинати і показано, що в ГМК іон Nd^{3+} зв'язаний з двома α - і однією β -карбоксильними групами та атомом нітрогену NH -групи ліганду, а координаційну сферу іона Zn^{2+} сформовано атомами оксигену β -карбоксильної групи EDDS , яка виконує місткову функцію, та молекулами води. На основі співставлення спектрофотометричних і люмінесцентних характеристик моноядерного та гетероядерного комплексів неодиму показано, що в ГМК координаційний вузол f -металу не змінюється, але зменшується інтенсивність та квантовий вихід люмінесценції. Що стосується празеодим-вмісних гетерометалічних амінополікарбоксилатних комплексів, то такі дані в літературі майже відсутні, хоча такі сполуки можуть бути цікавими як прекурсори для синтезу компактних складно-оксидних матеріалів для функціональної електроніки [13] або лікарських препаратів [14].

У цій роботі представлено результати дослідження гетерометалічних комплексів Pr(III) та $3-d$ металів (Co(II) ; Zn(II)) з етилендіаміндіантарною та етилендіамінтетраоцтовою кислотами в розчинах і в твердому стані.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методи синтезу гетерометалічних комплексів умовно поділяють на дві

групи: ті, які засновані на спрямованому молекулярному дизайні, та ті, в яких використовують процеси самоорганізації, що призводять до утворення поліядерних структур. У першому випадку використовують моноядерні комплекси d- або f-елементів із вакантними хелатними вузлами як будівельні блоки, що в подальшому дозволяє прогнозувати проведення наступних стадій синтезу гетероядерних комплексів. У цих умовах вільні донорні атоми ліганду координуються з іншими металами з реалізацією місткової функції ліганду. Синтез гетероядерних комплексів із такими лігандами як комплекси дозволяє проводити комплексоутворення водночас по двом координаційним центрам (N, O) за рахунок неповністю реалізованої дентатності ліганду по відношенню до одного іона металу.

Для синтезу гетерометалічних комплексів з амінополікарбоновими кислотами як вихідні сполуки використовували нітрати празеодиму $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) або кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.). Етилендіаміндіантарну кислоту було отримано реакцією конденсації малеїнової кислоти з етилендіаміном [15], етилендіамінтетраоцтову кислоту (х. ч.) придбано у «ООО Ukrsit» (м. Київ) і використовували її без додаткового очищення.

Синтез гетерометалічних комплексів у системах Pr(III)-M(II)-EDTA(L¹)/EDDS(L²) ($M_{3d}(\text{II})=\text{Zn}, \text{Co}$) здійснювали «блоковим» методом, який полягає в проведенні послідовного комплексоутворення спочатку з одним, а потім з іншим металом. Як «будівельний блок» використовували гомоядерні комплексонати 3d-металів, які одер-

жано шляхом взаємодії водних розчинів відповідних амінополікарбонових кислот і солей d-металу в кислому середовищі для уникнення дисоціації COOH -груп [16]. Слід зазначити, що гетероядерні комплекси на основі комплексонів було отримано без виділення «будівельного блоку» з розчину. Синтез ГМК проводили за наступною методикою. До 100 мл водного розчину нітрату відповідного d-металу $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Zn}(\text{II}); \text{Co}(\text{II})$) (0,1 г-моль) додавали 200 мл розчину, що містить 0,2 г-моль H_4EDDS (H_4EDTA) та 2 г-моль NaOH . Отриману суміш ($\text{pH} \sim 3,5$) інтенсивно перемішували упродовж 10–15 хв., після чого вводили 100 мл розчину нітрату празеодиму (0,1 г-моль). Суспензію нагрівали на водяній бані за 50–60°C упродовж 1,5–2 год. та залишали охолоджуватися. Із розчинів випадали рясні осаді гетерометалічних комплексів $\text{PrML}^{1/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (вихід ГМК 81–86%). Осаді фільтрували і промивали сумішшю етилового спирту та ацетону (1:1) і сушили до постійної маси за кімнатної температури (20±2°C). Для ідентифікації синтезованих сполук та встановлення їхнього складу використано елементний аналіз (табл. 1). Визначення вмісту C, H, N проведено на аналізаторі «Perkin-Elmer CHN 2400», кількість металів у ГМК визначено комплексометричним титруванням з індикаторами мурексид (для іонів 3d-металів) та арсеназо 1 (для іонів Pr^{3+}).

На підставі отриманих даних встановлено, що для етилендіамінтетраоцтових сполук утворюються комплекси з молярним співвідношенням $\text{Pr}:M_{3d}:L^1=1:2:2$, а у випадку комплексів на основі H_4EDDS – гетероядерні сполуки еквімолярного складу $\text{Pr}:M_{3d}:L^2=1:1:1$.

Таблиця 1 – Дані елементного аналізу для ГМК $\text{PrM}_{3d}\text{L}^{1/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Комплекс $\text{M}_{3d}\text{L}^{1/2}\text{Ln} \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$	Елементний аналіз, розраховано/знайдено, %				
	M_{3d}	Pr	C	H	N
$\text{Na}[\text{Pr}(\text{L}^1)_2\text{Co}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	11,56/ 11,64	13,82/ 14,06	23,53/ 23,88	4,12/ 4,16	5,49/ 5,54
$\text{Na}[\text{Pr}(\text{L}^1)_2\text{Zn}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,82/ 12,94	13,90/ 13,76	23,67/ 23,94	3,94/ 4,11	5,52/ 5,48
$\text{NO}_3[\text{Pr}(\text{L}^2)\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,83/ 8,87	19,15/ 19,28	16,30/ 16,42	4,35/ 4,56	5,71/ 5,68
$\text{NO}_3[\text{Pr}(\text{L}^2)\text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,08/ 8,27	19,31/ 19,45	16,44/ 16,68	4,38/ 4,87	5,75/ 5,69

* $\text{L}^1 = \text{EDTA}^{4-} (\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_{12})$; $\text{L}^2 = \text{EDDS}^{4-} (\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_8\text{H}_{12})$.

Дослідження процесів комплексоутворення іонів празеодиму і 3d-металів з амінополікарбоксилатами у водних розчинах при співвідношенні $\text{Pr}:\text{L}^{1,2}=2:1$, $\text{Pr}:\text{M}_{3d}\text{L}^{1,2}=1:1:1$ та $\text{C}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л проводили методом електронної спектроскопії поглинання (ЕСП). Електронні спектри записували на спектрофотометрі «Spesord M40» у кварцових кюветах товщиною 1 см в області 50000–10000 cm^{-1} . Інтенсивність 4f-переходів іона $\text{Pr}(\text{III})$ характеризували величиною сили осцилятора P , яку визначали за стандартною методикою [17]. З метою характеристики комплексів також розраховували нефелоксетичне відношення β та параметр ковалентності δ :

$$\beta = (F_2)_{\text{комплекс}} / (F_2)_{\text{аква-іон}},$$

$$\delta = (1-\beta)/\beta \times 100 \%,$$

де F_2 – слейтерівські інтеграли другого порядку (електрон-електронні параметри відштовхування) для комплексу та аква-іона $\text{Pr}(\text{III})$, які визначали, виходячи з енергій

$E^{2S+1}L_J$ -термів іона $\text{Pr}(\text{III})$. З урахуванням електростатичної, спин-орбітальної та часткової міжконфігураційної взаємодії в наближенні водневоподібної радіальної 4f-функції вираз для енергії записували у вигляді:

$$E_i = a_i F_2 + b_i \zeta + c_i \alpha + d_i \beta', \quad (1)$$

де ζ – константа спин-орбітальної взаємодії; α і β' – параметри міжконфігураційної взаємодії; a, b, c і d – коефіцієнти [18, 19]. Одержану систему рівнянь (1) розв'язували за методом найменших квадратів.

Параметр ковалентності δ розраховували за формулою [20]:

$$\delta = \frac{1-\beta}{\beta} \cdot 100 \%. \quad (2)$$

ЕСП водних розчинів празеодимвмісних комплексів (як гомо- так і гетерометалічних) (рис. 1; 2, а, б) складаються з 4-х інтенсивних смуг у видимій області спектру, які відповідають переходам іона Pr^{3+}

з основного рівня 3H_4 на мультиплети збуджених рівнів 3P_j ($j = 0, 1, 2$) в області $22500\text{--}20700\text{ cm}^{-1}$ та 1D_2 при $\sim 16900\text{ cm}^{-1}$. Для гетерометалічних сполук PrZnEDDS/EDTA та PrCoEDDS/EDTA цим переходам відповідають максимуми поглинання $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ (20718 і $20743/20682$ та 20772 cm^{-1}), $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ (21301 і $21356/21294$ та 21297 cm^{-1}), $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ (22467 і $22528/22484$ та 2244 cm^{-1}), $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ (16903 і $16986/16897$ та 16949 cm^{-1}). При комплексоутворенні Pr(III) з амінополікарбоновими кислотами в області $pH=1\text{--}4$ спектри поглинання гетерометалічних систем практично не відрізняються від спектрів гомоядерних комплексів $Pr_2L^{1,2}$, що пов'язано з утворенням тільки монометалічних комплексонатів празеодиму різного протонного складу.

При $pH > 4,0$ ЕСП водних розчинів гетероядерних комплексів порівняно з монокомплексами характеризуються зміщенням смуг відповідних $f\text{--}f$ -переходів

($\Delta\nu_{\max} \approx 100\text{ cm}^{-1}$) із суттєвим збільшенням інтенсивності поглинання, що свідчить про утворення гетеробіядерних комплексів, які містять у внутрішній координаційній сфері обидва метали та аніони амінополікарбоксилатів (табл. 2).

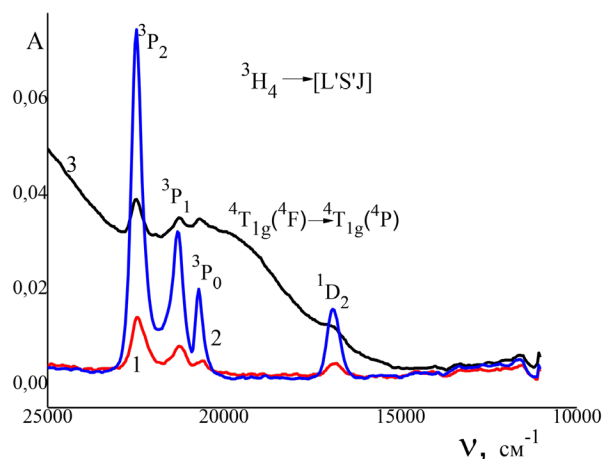


Рис. 1 – ЕСП комплексів PrEDDS (1), PrZnEDDS (2) та PrCoEDDS (3); $pH\ 6.5$; $C=1\cdot 10^{-3}$ моль/л

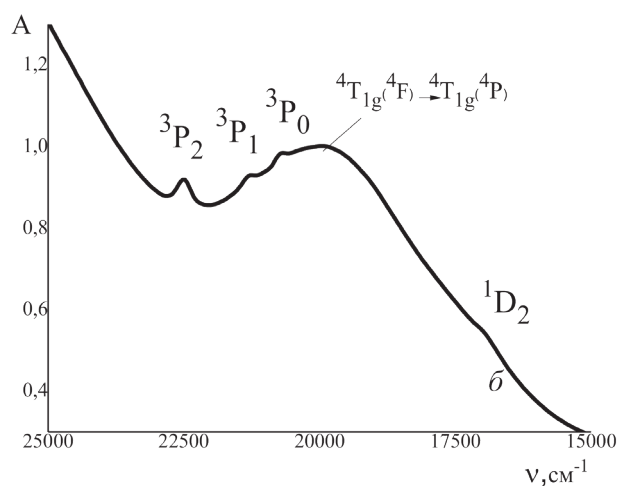
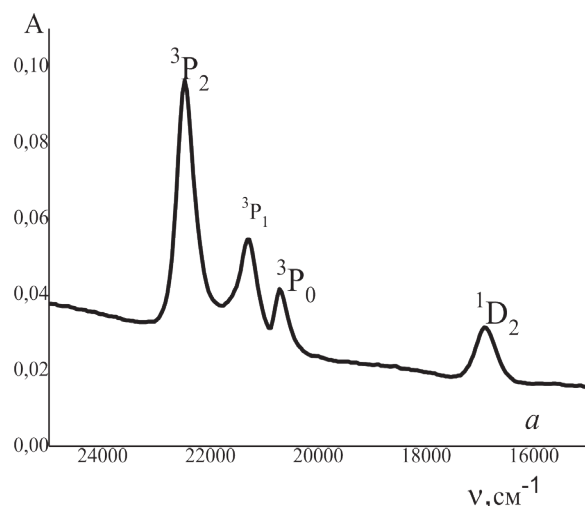


Рис. 2 – ЕСП комплексів PrZnEDTA (а) та PrCoEDTA (б); $pH\ 6.5$; $C=1\cdot 10^{-3}$ моль/л

Таблиця 2 – Енергії переходів (см⁻¹) в ЕСП гетерометалічних комплексів Pr(III) з EDDS та EDTA (рН = 6.5, C_{ком.} = 1·10⁻³ моль/л)

Комплекс	Перехід (см ⁻¹)							
	³ H ₄ → ³ P ₂		³ H ₄ → ³ P ₁		³ H ₄ → ³ P ₀		³ H ₄ → ¹ D ₂	
	ν _{max}	Δν*	ν _{max}	Δν	ν _{max}	Δν	ν _{max}	Δν
Pr ₂ EDDS	22448	–	21244	–	20601	–	16846	–
PrZnEDDS	22489	- 41	21301	- 57	20718	- 117	16924	- 78
PrCoEDDS	22548	- 100	21356	-112	20743	-142	16986	-140
Pr ₂ EDTA	22517	–	21286	–	20695	–	16978	–
PrZnEDTA	22484	33	21294	- 8	20682	13	16897	81
PrCoEDTA	22494	23	21297	-11	20750	-55	16949	29

$$*\Delta\nu = \nu_{\text{Pr2L}} - \nu_{\text{PrML}}$$

Незалежно від 3d-металу для обох ГМ систем на основі EDDS спостерігають гіпсохромний зсув ν_{max} відносно ν_{max} для гомоядерного комплексу празеодиму, тоді як для етилендіамінтетрацетатних систем максимума поглинання зазнають як низько-, так і височастотного зсуву, що свідчить про різний характер впливу поля лігандів, який може бути викликано як відмінностями у координаційному оточенні іона лантаніду у відповідних гетероядерних амінополікарбоксилатах, так і їхнім різним складом. Слід відзначити, що смуги всіх *f-f*-переходів в ЕСП комплексів з EDTA зазнають значно меншого зсуву, ніж у комплексах з EDDS, а їхні частоти близькі до ν_{max} у спектрах аква-іона Pr³⁺, що може свідчити по близьку симетрію аквакомплексів та комплексонатів з EDTA. Більший гіпсохромний зсув максимумів поглинання в ЕСП етилендіаміндисукуцинатів порівняно з Pr³⁺ зумовлено зменшенням взаємного відштовхування електронів за рахунок на-

явності в молекулі EDDS хірального атома карбону СН-групи, що врешті і визначає відмінності в будові комплексів.

Для гетеробіядерних комплексів PrL^{1,2}Co зафіксовано не тільки зміну положення максимумів поглинання *f-f* переходів іона Pr³⁺, а й *d-d* переходів іона Co²⁺. В ЕСП ГМК смуга, яка відповідає поглинанню іона кобальту, проявляється у вигляді безструктурної смуги з розмитим максимумом переходу ⁴T_{1g}(⁴F)→⁴T_{1g}(⁴P) при 19804 (PrCoEDDS) та 19908 (PrCoEDTA) см⁻¹, характерного для іона Co²⁺ в октаедричному оточенні. Положення ν_{max} вказаного терму в спектрах ГМК по відношенню до ν_{max} в ЕСП комплексів CoL^{1,2} (19844, 19986 см⁻¹ відповідно) зміщено в короткохвильову область, що може свідчити про послаблення зв'язків Co²⁺ із хромоформними карбоксильними або спряженими з ними ауксохромними NH-групами лігандів, але при цьому координаційний поліедр іонів Co(II), зберігаючи координаційне число 6, залишається незмінним, подібно

до моноядерних комплексів. Значення для $\nu_{4T1g(4F) \rightarrow 4T1g(4P)}$ близькі до аналогічного для акваіона кобальту (19886 см^{-1}), що вказує на наявність у координаційному поліедри d-металу координованих молекул води.

Аналіз залежності оптичної густини від концентрації одного з металів за постійних концентрацій ліганду та іншого металу та $\text{pH} \sim \text{const}$ (6,5) (рис. 3) показав, що у склад ГМК на основі EDDS входить по одному металу кожного типу (яскраво виражений перегин при $C_{\text{Co(II)}} = C_{\text{Pr(III)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$).

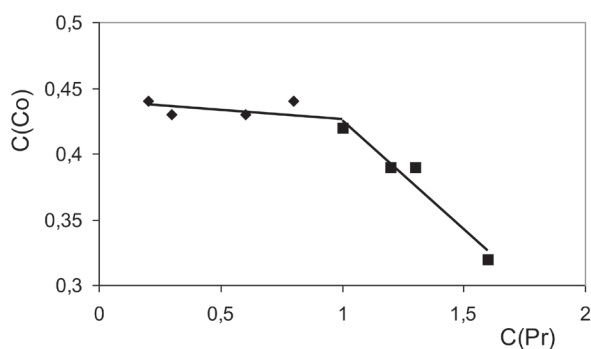


Рис. 3. Склад ГМК PrEDDSCo за методом добавок

Виходячи з вищенаведених результатів можна припустити, що у бігетероядерних празеодим-кобальтових комплексах амінополікарбоксилатні ліганди реалізують максимальну дентатність по відношенню до іона лантаніду, а координаційна сфера Co^{2+}

сформована атомами кисню ланцюжкових карбоксильних груп та молекулами H_2O (комплекси «згорнутого» типу).

Спектри поглинання сполук празеодиму характеризуються двома надчутливими переходами (НЧП) $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ та $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$, які є найбільш чутливими до впливу поля лігандів. Так, в етилендіаміндисукцинатних ГМК спостерігається низькочастотний зсув цих смуг, причому для комплексу PrZnEDDS він менший порівняно з комплексом PrCoEDDS. Інтенсивність менш чутливого до зміни поля ліганду переходу $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ в комплексі PrZnEDDS більше аналогічного для PrCoEDDS у 1,9 разів, а інтенсивність другого НЧП $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ – у 1,3 рази. Аналогічна картина спостерігається і для ГМК з етилендіамінтетрацетатом, хоча інтенсивність смуг комплексів PrMEDDS менша порівняно з PrMEDTA.

При утворенні комплексів під дією кристалічного поля лігандів положення в ЕСП вищезазначених НЧП смуг зазнають зміщення і за його величиною можна судити про відхилення від іонності зв'язку лантанід – ліганд. Для зазначених смуг було розраховано параметри ковалентності зв'язку Ln-O: сили осцилятора (P), нефелоксетичний параметр (β), параметр ковалентності ($b^{1/2}$), параметр Sinha (δ) та (табл. 3).

Таблиця 3 – Параметри ковалентності для ГМК празеодиму (III)

Комплекс	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$				$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$			
	$P \cdot 10^{-6}$	β	$b^{1/2} \cdot 10^{-2}$	$\delta, \%$	$P \cdot 10^{-6}$	β	$b^{1/2} \cdot 10^{-2}$	$\delta, \%$
Pr ₂ EDTA	16,0	1,0066	0,12	-0,325	4,22	1,0032	0,24	-0,158
PrEDTAZn	19,2	1,0032	0,13	-0,322	4,62	1,0025	0,26	-0,085
PrEDTACo	20,5	1,0006	0,14	-0,355	8,67	1,0009	0,27	-0,151
Pr ₂ EDDS	11,1	1,0067	0,12	-0,285	3,14	1,0024	0,24	-0,285
PrEDDSZn	18,1	1,0036	0,17	-0,396	3,84	1,0021	0,27	-0,506
PrEDDSCo	18,7	1,0008	0,21	-0,841	7,80	1,0017	0,29	-0,272

Із наведених даних видно, що НЧП іона Pr(III) більш інтенсивні у спектрах гетерометалічних етилендіамінтетраацетатів: при переході від PrEDTAM до PrEDDSM інтегральна інтенсивність відповідних смуг поглинання зростає $\sim$ у 1,1 рази. Слід відзначити, що у ГМ-комплексах для вказаних НЧП спостерігають збільшення сил осциляторів по відношенню до P гомоядерних сполук, причому для комплексів $\text{PrL}^{1,2}\text{Co}$ P збільшується майже у 2 рази по відношенню до $\text{PrL}^{1,2}\text{Zn}$. Величини зсуву максимумів смуг і збільшення сил осциляторів переходів у ГМК Pr(III) з EDTA та EDDS свідчать про різний характер впливу поля лігандів, яке може бути викликано відмінностями в будові координаційного оточення іона лантаніду у відповідних сполуках. При цьому зростання сили осциляторів НЧП при переході від гомо- до гетероядерних комплексів може бути зумовлено зниженням локальної симетрії координаційного поліедра іона Ln(III) [21] за рахунок утворення зв'язків 3d-металу з донорними групами комплексонів. Значення параметра $b^{1/2}$, який характеризує ступінь ковалентності зв'язку Pr-ліганд, у ГМК як з EDTA, так і EDDS приблизно однакові, але перевищують $b^{1/2}$ для моноядерних комплексів $\sim$ у 1,1 рази, що свідчить про зменшення ковалентної складової при переході від моноядерного комплексу до гетероядерного. Розраховані величини нефелоксетичного параметра β , близькі до 1, що може свідчити про високу іонність зв'язку Pr–O як у монометалічному, так і в гетерометалічному комплексах, але незначне зменшення значень β у ГМК пов'язано як із підсиленням іонності зв'язку, так і зі зменшенням координаційного числа лантаніду порівняно з моно-комп-

лексами [22]. Найбільші значення β мають гетерометалічні цинк-вмісні комплекси, що вказує на менший вклад ковалентної складової у зв'язок Ln–O для $\text{PrL}^{1,2}\text{Zn}$, ніж для $\text{PrL}^{1,2}\text{Co}$, що підтверджується і значеннями параметра $\delta - \delta_{\text{PrLZn}} > \delta_{\text{PrLCo}}$.

Для синтезованих гомо- та гетероядерних лантанідних комплексів із L^4 аніонами комплексонів за допомогою математичної програми CLINP [23] було розраховано їхні константи стійкості (табл.4).

Таблиця 4 – Значення констант стійкості комплексів Pr(III) та 3d-металів з амінополікарбоновими кислотами

Комплекс	$\lg K_{\text{ст.}}$	Комплекс	$\lg K_{\text{ст.}}$
$[\text{PrL}^1]^-$	$16,54 \pm 0,04$	$[\text{PrL}^2]^-$	$13,07 \pm 0,06$
$[\text{PrZnL}^1]^+$	$18,6 \pm 0,07$	$[\text{PrZnL}^2]^+$	$16,56 \pm 0,08$
$[\text{PrCoL}^1]^+$	$19,24 \pm 0,06$	$[\text{PrCoL}^2]^+$	$18,36 \pm 0,05$

Всі синтезовані гетероядерні комплекси на кілька порядків стійкіші відповідних моноядерних ($\lg K_{\text{ст.}} \text{PrMH}_n L^{1,2} > \lg K_{\text{ст.}} \text{PrH}_n L^{1,2} > \lg K_{\text{ст.}} \text{MH}_n L^{1,2}$) за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоциклів із донорними атомами лігандів. Порівняння констант стійкості комплексів Pr(III) з EDTA і EDDS показує суттєве зменшення стійкості етилендіаміндисукуцинатних комплексів порівняно з етилендіамінтетраацетатними, що можна пов'язувати як із різними координаційними числами металів у цих комплексах, так і з різними розмірами і кількістю хелатних циклів. При комплексоутворенні EDDS утворює три 5-членні (один етилендіаміновий та два гліцинових) та два 6-членні β -аланінові цикли [24, 25]. Етилендіамінтетраоцтова кислоти утворює тільки 5-членні

цикли. Розташування циклів за системою 6–5–6 виявляється енергетично більш привабливим [26]. Тому зменшення стійкості комплексів з EDDS порівняно з етилендіамінтетраацетатними може бути пояснено заміною двох п'ятичленних гліцинових металоциклів у комплексах EDTA на шестичленні β -аланінові в комплексах EDDS.

Утворення гетерометалічних комплексів відбувається за рахунок місткової функції комплексонів між двома координаційними сферами металів, при цьому комплекси 3d-металів при формуванні гетеробіядерних сполук виконують роль екзо-координованих лігандів. Максимальну дентатність як EDTA, так і EDDS реалізують при утворенні зв'язків з іоном Ln^{3+} , а координаційна сфера іонів Zn^{2+} або Co^{2+} складається з місткових атомів кисню карбоксилатних груп лігандів та внутрішньосферних молекул води. У комплексах з EDTA координаційний поліедр лантаніду формується за рахунок гексадентатної координації однієї молекули комплексу ($2\text{N}+4\text{O}$), двох атомів кисню COO-груп комплексного іона $[\text{MO}_4]^{2-}$ з реалізацією КЧ Pr(III) 8. У гетерометалічних етилендіаміндисукуцинатах складу 1:1:1 координаційне оточення Pr(III) складається з двох атомів азоту, чотирьох атомів кисню α - та β -карбоксильних груп EDDS (PrN_2O_4) та двох молекул води. Координаційну сферу другого металу займають моно- і бідентатно координовані карбоксильні групи EDDS і молекули H_2O . Швидше за все, комплекси мають полімерну будову, утворену структурними блоками PrEDDS та $\text{MOEDDS}(\text{H}_2\text{O})_n$, які бідентатно зв'язані через атоми кисню β -карбоксильної групи ліганду (аналогічно до [25]).

У гетероядерних етилендіамінтетраацетатах празеодиму досягається більш жорстка структура, ніж у гетероядерних комплексах на основі EDDS. Із цим фактором, ймовірно, пов'язано збільшення сил осциляторів смуг НЧП у спектрах поглинання ГМК на основі EDTA. Крім цього, зсув смуг поглинання в ЕСП етилендіаміндисукуцинатних ГМК у короткохвильову область свідчить про зниження симетрії в комплексах цього типу.

ВИСНОВКИ. Синтезовано та досліджено f-d-гетерометалічні комплекси Pr(III), Co(II), Zn(II) з амінополікарбоновими (етилендіамінтетраоцтовою, етилендіаміндіантарною) кислотами. Показано, що синтез гетероядерних комплексів доцільно проводити на основі моноядерних комплексонатів 3d-металів, які мають вакантні донорні групи, і лантанідів («блоковий синтез»). Розраховано константи стійкості синтезованих комплексів та показано, що ГМК на кілька порядків стійкіші моноядерних за рахунок утворення додаткових зв'язків або металоциклів із донорними групами лігандів. При цьому стійкість комплексів з EDDS менша, ніж у відповідних комплексів з EDTA, що пов'язано з різними розмірами і кількістю хелатних металоциклів. Отримані гетероядерні комплекси відносяться до комплексів «згорнутого» типу, в яких ліганд-комплексон реалізує максимальну дентатність до іона лантаніду, а координаційна сфера 3d- катіону формується ланцюговими карбоксильними групами EDTA/EDDS і внутрішньосферними молекулами води. При цьому іони 3d-металів знаходяться у викривленому октаедричному оточенні, а КЧ Pr(III)=8. Розраховані спектроскопічні параметри свідчать про зменшення ковалентності зв'язку лантанід – ліганд при

переході від моно- до гетероядерного комплексу, а зниженням локальної симетрії іона лантаніду відбувається в ряду аква – іон $\text{Ln(III)} < \text{гетерометалічний комплекс} < \text{мометалічний комплекс}$.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Створення нових гетерополіядерних та різнолігандних комплексів 3d- та 4f-металів з фосфор- та тіо-вмісними комплексонами, β -дикетонами для отримання композитних та гібридних матеріалів з біохімічними, електропровідними, люмінесцентними властивостями» № держреєстрації 0115U002223

SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF HETEROMETALLIC COMPLEXES OF Pr(III) WITH Zn(II), Co(II) BASED ON ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC AND ETHYLENEDIAMINISUCCINIC ACIDS

**O. K. Trunova, A. M. Mishchenko,
T. O. Makotryk**

¹V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Akad. Palladin Avenue 32/34, Kyiv 03142, Ukraine
e-mail: trelkon@gmail.com

New heterometallic f-d-complexes of Pr(III), Co(II), Zn(II) with aminopolycarboxylic acids (ethylenediaminetetraacetic, ethylenediaminedisuccinic acids) have been synthesized and spectroscopically characterized. It was found that complexes with a molar ratio of $\text{Pr}:\text{M}_{3d}:\text{EDTA}=1:2:2$ are formed for ethylenediamine-

tetraacetic compounds, and that in the case of complexes based on EDDS, heteronuclear compounds of the equimolar composition $\text{Pr}:\text{M}_{3d}:\text{EDDS}=1:1:1$ are formed. It is shown that it is expedient to carry out the synthesis of heterometallic complexes on the basis of mononuclear polycarboxylates of 3d metals, which act as a «building block» for the preparation of a heterobinuclear compound by the exo coordination of additional metal ions. The complexes are characterized by the method of electron absorption spectroscopy. It is shown that independent of 3d-metal, for both heterometallic systems based on EDDS, a hypsochromic shift of the absorption maxima relative to ν_{max} is observed for the homonuclear praseodymium complex. For ethylenediaminetetraacetate systems, the absorption maxima undergo both low- and high-frequency shift, which indicates the different nature of the ligand field effect, which is caused primarily by differences in the structure of the corresponding heteronuclear aminopolycarboxylates due to the presence of a chiral carbon atom in the EDDS molecule. For the supersensitive transitions $\text{Pr(III)} \ ^3\text{H}_4 \rightarrow \ ^3\text{P}_2$ and $\ ^3\text{H}_4 \rightarrow \ ^1\text{D}_2$, the covalence parameters of the Ln-O bond have been calculated: oscillator power (P), nepheloxetic parameter (β), covalence parameter ($b^{1/2}$), Sinha parameter (δ). Analysis of the spectroscopic parameters indicates a decrease in the covalence of the lanthanide-ligand bond in the transition from mono- to heteronuclear complex, and a decrease in the local symmetry of the lanthanide ion occurs in the order Ln (III) aqua ion < heterometallic complex < monometallic complex. Heteronuclear complexes are several orders of magnitude more stable than mononuclear ones due to the formation of additional bonds or metallacycles with donor ligand atoms.

It is noted that the stability of complexes with EDDS is lower than that of the corresponding complexes with EDTA due to the different size and number of chelated metallacycles. The obtained heteronuclear complexes belong to folded complexes, in which the ligand-complexone realizes the maximum denticity to the lanthanide ion, and the coordination sphere of the 3d-cation is formed by carboxyl groups EDTA / EDDS and inner-sphere water molecules. In this case, the ions of 3d-metals are in a distorted octahedral environment, and the coordination number of Pr(III) is 8.

Keywords: heterometallic complexes, praseodymium, 3d-metals, aminopolycarboxylic acids.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Synthesis*, structure and magnetic properties of linear heterobimetallic trinuclear Mn_2Ln ($Ln = Eu, Gd, Dy$) complexes / Chandrasekhar V., Murugesu Pandian B., Boomishankar R., Steinerb A., Clérac R. // *J. Dalton Trans.*, 2008. Iss. 38. P. 5143–5145.
2. *The first* observation of 4f-luminescence in new heteronuclear lanthanide-germanium complexes. / N. Rusakova, S. Smola, E. Martsinko, I. Seifullina, Ermilov E., Yu. Korovin // *J. Fluorescence*, 2008. V. 18. № 2. P. 247–251.
3. *A novel* 3D Nd(III)–Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand / V. Stavila, A. Gulea, N. Popa, S. Shova, A. Merbach, Yu. Simonov, J. Lipkowski // *Inorg. Chem. Commun.*, 2004. V. 7. P. 634–637.
4. Кристаллическая и молекулярная структура тригидратов бис-[(μ-этилендиаминтетраацетато)висмута(1-)]гексааква-кобальта (II) и никеля(II) состава $[M(H_2O)_6][Bi(μ-Edta)]_2 \cdot 3H_2O$. / М. А. Порай-Кошиц, А. С. Анцишкіна, Л. М. Школьникова, Г. Г. Садиков, Р. Л. Давидович // *Коорд. химия*, 1995. Т. 21. № 4. С. 311–317.
5. *Synthesis* and structure of some Co(III)–Bi(III) heterometallic complexes: $[Co(NH_3)_5NCS][Bi(EDTA)]_2 \cdot 4H_2O$, *trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Bi(EDTA)(H_2O)] \cdot 2H_2O$, and $[Co(NH_3)_4(CO_3)][Bi(EDTA)] \cdot 3H_2O$. / V. Stavila, J.-P. Wignacourt, E. Holt, P. Conflant, M. Drache, A. Gulea // *Inorg. Chim. Acta*, 2003. V. 353. № 1. P. 43–50.
6. Синтез и исследование Co–Bi-гетерометаллических соединений на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты. Кристаллическая и молекулярная структура $[Co(DH)_2(o-NH_2C_6H_4CH_3)_2][Bi(μ-Edta)_2(H_2O)_2] \cdot 10H_2O$. / В. Стэвилл А., Гуля С. Шова, М. Гданец, Ю. Симонов // *Коорд. химия*, 2002. Т. 28. № 6. С. 602–609.
7. *A novel* two-dimensional 4f-3d coordination polymer $Ce_2Co_3(EDTA)_3(H_2O)_{11} \cdot 12H_2O$ / S. Gao, Ou Bai, B.-Q. Ma, T. Yi, Ch.-H. Yan, G.-X. Xu // *J. Chemical Crystallography*. - 2000. - V. 30, № 3. - P. 163–166.
8. *Parac-Vogt T. N., Kimpe K., Binnemans K.* Heterobimetallic gadolinium(III)–iron(II) complex of DTPA-bis(3-hydroxytyramide). // *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. V. 374. P. 325–329.
9. Спектроскопические свойства гетероядерных Ln(III)–Ge(IV) комплексов с этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтилентриамин-N,N,N',N'-

- пентауксусной кислотами. /С. С. Смола, Н. В. Русакова, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Ю. В. Коровин // Український хімічний журнал, 2009. Т. 75. № 4. С. 75–79.
10. Spectroscopic properties of the Ln-Ge complexes with diethylenetriaminepentaacetic acid./ Smola S., Rusakova N., Martsinko E., Seifullina I., Korovin Yu. // *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*, 2007. V. 2. № 1. P. 83–87.
11. Гетероядерные аминополикарбоксилаты лантанидов (III) и висмута (III)/ С. С. Смола, В. К Витульская., Н. В. Русакова, Ю. В. Коровин // Вестник Одесского университета, 2009. Т.14. № 3. С. 11–20.
12. Синтез і дослідження гетерометалічних комплексів Nd(III) та Zn(II) з етилендіаміндіянтранною кислотою/ О. К. Трунова, Н. В. Русакова, Г. В. Шовкова, Я. М. Гайдай, О. Ю. Коровін, О. В. Малінко // Український хімічний журнал, 2014. Т. 80. № 3. С. 3–9.
13. A novel sheet 4f–3d mixed-metal pyridine dicarboxylate: synthesis, structure, photophysical properties and its transformation to a perovskite oxide / P. Mahata, G. Sankar, G. Madras, S. Natarajan // *Chem. Commun.*, 2005. V. 46. P. 5787–5789.
14. Жердева В. В. Савицкий А. П. Применение лантанидного индуктивно-резонансного переноса энергии при изучении биологических процессов in vitro и in vivo // Успехи биологической химии, 2012. Т. 52. С. 315–362.
15. Технологические основы синтеза биологически активного комплексона на основе янтарной кислоты./ Е. К. Трунова, Е. А. Мазуренко, Т. А. Макотрик, А. А. Роговцов // *Вопр. химии и хим. технол.*, 2001. № 4. С. 28–31.
16. Yi T., Gao S., Li B. Edta-linked 4f-3d heterometallic two dimensional syeet in $\text{Ln-M}_3(\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Nd, Gd; M=Mn, Co) // *Polyhedron*, 1998. V.17. № 13–14. P. 2243–2248.
17. Тенденция изменения нефелоксетического эффекта в ряду комплексов лантанидов с аллилацетоацетатом / А. М. Мищенко, Е. К. Трунова, А. С. Бережницкая, А. А. Роговцов // *Журн. прикл. спектр.*, 2014. Т. 81. С. 817–823.
18. Кустов Е. Ф., Бандуркин Г. А., Муравьев Э. Н., Орловский В. П. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. Москва: Наука, 1981. 304 с.
19. Elliott J.P., Judd, B.R., Runciman W.A. Energy levels in rare-earth ions // *Proc. Royal Soc. A*, 1957. – V. 240. P. 509–523.
20. Sinha, S.P. Spectroscopic investigation of some neodymium complexes.// *Spectrochim. Acta*, 1966. V. 22. P. 57–62.
21. Görrler-Walrand, C., Binnemans, K. Spectral intensities of f-f transitions. In *Handbook on the Physics and Chemistry or Rare Earth*, vol. 25; Gschneidner, K.A., Jr.; Eyring, L., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1998. pp. 101–264.
22. Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordinateon compounds in solution // *Coord. Chem. Rev.*, 1979. 27. № 3. P. 223–273.
23. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио, 2000. С. 264–281.

24. Poly[(bis((R,S)-Ethylenediamin-N,N-di-succinato)-di-cobalte(III)disodium) tetrahydrate] / E.K. Trunova, A.V. Dudko, E.V. Osadsha, A.V. Shovkova, T.A. Makotryk // Acta Crystall. Section E, 2011. V. 67. Part 11. P. 1547–1548.
 25. Трунова Е. К., Макотрик Т. А. Кристаллическая структура гетерометаллического комплекса Ni(II) и Zn(II) с этилендиамин- N,N'-диянтарной кислотой // Укр. хим. журнал, 2019. Т. 85. № 7. С. 3–15.
 26. Порай-Кошиц М. А., Полюнова Т. Н. Стереохимия комплексов на основе этилендиамин-тетрауксусной кислоты и ее диаминовых аналогов // Координац. химия, 1984. 10. No 6. С. 725–772.
- REFERENCES**
1. Chandrasekhar V., Murugesu Pandian B., Boomishankar R., Steinerb A., Clérac R. Synthesis, structure and magnetic properties of linear heterobimetallic trinuclear Mn_2Ln ($Ln = Eu, Gd, Dy$) complexes. *J. Dalton Trans.* 2008. (38): 5143.
 2. Rusakova N., Smola S., Martsinko E., Seifullina I., Ermilov E., Korovin Yu. The first observation of 4f-luminescence in new heteronuclear lanthanide-germanium complexes. *J. Fluorescence*. 2008. **18** (2): 247.
 3. Stavila V., Gulea A., Popa N., Shova S., Merbach A., Simonov Yu., Lipkowski J. A novel 3D Nd(III)–Bi(III) coordination polymer generated from EDTA ligand. *Inorg. Chem. Commun.* 2004. **7**: 634.
 4. Poray-Kosice M.A., Antsishkina A.S., Shkolnikova L.M., Sadikov G.G., Davidovich R.L. The crystal and molecular structure of bis - $[(\mu\text{-ethylenediamine-tetraacetate})\text{ bismuth (1-)}]\text{hexa-aqua-cobalt (II)}$ and nickel (II) trihydrates of $[M(H_2O)_6][Bi(\mu\text{-Edta})_2]\cdot 3H_2O$. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 1995. **21** (4): 311.
 5. Stavila V., Wignacourt J.-P., Holt E., Conflant P., Drache M., Gulea A. Synthesis and structure of some Co(III)-Bi(III) heterometallic complexes: $[Co(NH_3)_5NCS][Bi(EDTA)]_2\cdot 4H_2O$, $\text{trans-}[Co(NH_3)_4(NO_2)_2][Bi(EDTA)(H_2O)]\cdot 2H_2O$, and $[Co(NH_3)_4(-CO_3)][Bi(EDTA)]\cdot 3H_2O$. *Inorg. Chim. Acta*. 2003. **353**(1): 43.
 6. Stavile V., Gul A., Sova S., Gdanets M., Simonov Y. Synthesis and study of Co-Bi-heterometallic compounds based on ethylenediaminetetraacetic acid. Crystal and Molecular Structure $[Co(DH)_2(o-NH_2C_6H_4CH_3)_2][Bi(\mu\text{-Edta})_2(H_2O)_2]\cdot 10H_2O$. *Russian Journal of Coordination Chemistry* 2002. **28** (6): 602.
 7. Gao S., Bai Ou, Ma B.-Q., Yi T., Yan Ch.-H., Xu G.-X. A novel two-dimensional 4f-3d coordination polymer $Ce_2Co_3(EDTA)_3(H_2O)_{11}\cdot 12H_2O$. *J. Chemical Crystallography*. 2000. **30** (3): 163.
 8. Parac-Vogt T. N., Kimpe K., Binnemans K. Heterobimetallic gadolinium(III)–iron(II) complex of DTPA-bis(3-hydroxytyramide). *J. of Alloys and Compounds*. 2004. **374**: 325.
 9. Smola S.S., Rusakova N.V., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Korovin Yu.V. Spectroscopic properties of heteronuclear Ln (III) -Ge (IV) complexes with ethylenediamine-N, N, N', N', N', N'-tetraacetic and diethylenetriamine-N, N, N', N', N', N'-pentaacetic acids. *Ukrain. Chem. J.* 2009. **75**, (4): 75.
 10. Smola S., Rusakova N., Martsinko E., Seifullina I., Korovin Yu. Spectroscopic properties of the Ln-Ge complexes with diethylenetriaminepentaacetic acid. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial*

- and Ecological Chemistry. 2007. 2 (1): 83.
11. Smola S.S., Vitul'skaya V.K., Rusakova N.V., Korovin Yu.V. Heteronuclear aminopolycarboxylates of lanthanides (III) and bismuth (III). *Visn. Odes. Nac. Univ., Him.* 2009. **14** (3): 11.
 12. Trunova O.K., Rusakova N.V., Shovkova G.V., Haidai Ya. M., Korovin O.Yu., Malinka O.V. Synthesis and study of Nd(III) and Zn(II) heterometallic complexes with ethylenediaminedisuccinate acid. *Ukrain. Chem. J.* 2014. **80** (3): 3.
 13. Mahata P., Sankar G., Madras G., Natarajan S. A novel sheet 4f–3d mixed-metal pyridine dicarboxylate: synthesis, structure, photophysical properties and its transformation to a perovskite oxide. *Chem. Commun.* 2005. **46**: 5787.
 14. Zherdeva V.V., Savitsky A.P. The use of lanthanide inductive-resonant energy transfer in the study of biological processes in vitro and in vivo. *Uspekhi Biologicheskoi Khimii.* 2012. **52**: 315. [in Russian].
 15. Trunova O.K., Mazurenko E.A., Rogovtsov A.A., Makotryk T.A. Technological basis for the synthesis of biologically active complexone based on succinic acid. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2001. (4): 28.
 16. Yi T., Gao S., Li B. Edta-linked 4f–3d heterometallic two dimensional sheet in $\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{edta})_2(\text{H}_2\text{O})_{11} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Nd, Gd; M=Mn, Co). *Polyhedron.* 1998. **17** (13–14): 2243.
 17. Mishchenko A. M., Trunova E. K., Berezhnyskaya A. S., Rogovtsov A. A. Tendency of the nephelometric effect to vary in a series of lanthanide complexes with allyl acetate. *J. Applied Spectroscopy.* 2015. **81** (6): 905.
 18. Kustov E.F., Bandurkin G.A., Muraviev E.N., Orlovsky V.P. *Electronic spectra of compounds of rare earth elements.* (Moscow: Nauka, 1981). [in Russian].
 19. Elliott J.P., Judd, B.R., Runciman W.A. Energy levels in rare-earth ions. *Proc. Royal Soc. A* 1957. **240**: 509.
 20. Sinha, S.P. Spectroscopic investigation of some neodymium complexes. *Spectrochim. Acta.* 1966, **22**: 57.
 21. Görrler-Walrand C., Binnemans K. Spectral intensities of f–f transitions. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, **25**; Gschneidner, K.A., Jr.; Eyring, L., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1998; P. 101–264.
 22. Yatsimirskii K.B., Davidenko N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. *Coord. Chem. Rev.* 1979. **27**. № 3. P. 223–273.
 23. Kholin Yu.V. *Quantitative physicochemical analysis of complexation in solutions and on the surface of chemically modified silicas: meaningful models, mathematical methods and their applications.* (Kharkiv: Folio, 2000). [in Russian].
 24. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V., Shovkova A.V., Makotryk T.A. Poly[(bis((R,S)-Ethylenediamin-N,N-disuccinato)-di-cobalt(III)disodium) tetrahydrate]. *Acta Crystall. Section E.* 2011. **67** (11): 1547.
 25. Trunova, E., Makotryk, T. Crystal structure of the Nd(II) and Zn(II) heterometallic complex with ethylenediamin-N, N'-disuccinic acid. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2019. **85** (7): 3.
 26. Poray-Kosits M.A., Polynova T.N. Stereochemistry of complexes based on ethylenediamine-tetraacetic acid and its diamine analogues. *J. Coord. Chem.* 1984. **10** (6): 725.

Стаття надійшла 13.04.2021

ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ ОРТОЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З АНІЛІНОМ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ ПОЛІБУТОКСИТИНАТАМИ

Л. Я. Штейнберг*

Науково-технічна установа «Інститут хімічної технології та промислової екології»,
пл. Хіміків, 3, м. Рубіжне 93010, Луганська обл., Україна
e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

Каталіз полібутоксититанатами ацилювання аніліну ортозаміщеними бензойними кислотами призводить до отримання заміщених бензанілідів. Каталітичні константи швидкості реакції другого порядку (перший по аніліну та ортозаміщених бензойних кислот; киплячий *орто*-ксилол, 145°C) добре корелюються з рівняннями Гаммета і Бренстеда відрізками прямих з $\rho=1.93$ і $\alpha=0.66$ на відміну від реакцій аніліну з мета- і паразаміщеними бензойними кислотами і заміщених анілінів із бензойною кислотою. З цієї залежності випадають 2-нітробензойна і 1-нафтоїна кислоти, які мають відносно низьку реакційну здатність і найбільші стеричні перешкоди як для нуклеофільної атаки аніліном, так і для можливої координації з каталітично активними центрами відповідних ортозаміщених полібутоксигенуатів титану, що утворюються *in situ*.

На підставі цих даних запропонований раніше механізм біфункціонального каталізу за рахунок полібутоксигенуатів титану та їхніх комплексів із мета- і паразаміщеними бензанілідами доповнено можливістю стеричного інгібування реакції найбільш об'ємними замісниками; утворення хелатних структур ортозаміщених бензойних кислот та їхніх анілідів з окремими атомами титану каталізатора, а також одночасного Н-зв'язування атомів водню аміногрупи аніліну, що призводить до його активації до нуклеофільної атаки, з карбонільною групою і орторозташованим замісником ортобензоатного ліганду в координаційній сфері титану. З урахуванням такого хелатування і стеричних перешкод, а також інгібування кислотного каталізу за рахунок утворення імідної форми анілідів, що містять електроноакцепторні замісники, виведено рівняння константи швидкості каталітичної реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном, які відповідають отриманій експериментально гамметівській залежності.

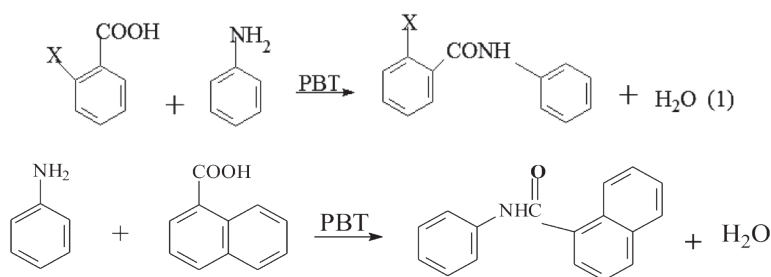
Ключові слова: полібутоксититанати, кінетика, константа швидкості реакції, ортозаміщені бензойні кислоти, анілін, заміщені бензаніліди, рівняння Гаммета, каталіз.

ВСТУП. Ариліди заміщених бензойних кислот широко застосовують як проміжні продукти і барвники, пігменти, діючі речовини пестицидів, субстанції медичних препаратів, мономери для синтезу термостійких полімерів [1, 2]. Тому вивчення нових методів їхнього отримання, зокрема прямого каталітичного ацилювання ароматичних амінів ароматичними карбоновими кислотами є важливим науковим і практичним завданням.

Раніше було показано можливість синтезу анілідів ароматичних карбонових кислот через взаємодію нафтоїних і заміще-

них бензойних кислот з аніліном за присутності тетрабутоксититану і продуктів його гідролізу – полібутоксититанатів (РВТ) [3, 4], і вивчено вплив замісників у реакціях заміщених анілінів із бензойною кислотою і аніліну з мета- і паразаміщеними бензойними кислотами, які каталізуються РВТ [5, 6]. Запропоновано механізм каталізу і структуру можливих каталітичних комплексів.

Мета цієї роботи – вивчення впливу замісників у реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується РВТ:



ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

Анілін, орто-ксилол, ортозаміщені бензойні кислоти $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ($\text{X} = \text{H}, 2\text{-CH}_3, 2\text{-OCH}_3, 2,3\text{-C}_4\text{H}_4, 2\text{-NH}_2, 2\text{-NH}_2\text{-4-CF}_3, 2\text{-F}, 2\text{-Cl}, 2,4\text{-Cl}_2, 2\text{-Br}, 2\text{-I}, 2\text{-NO}_2, 2\text{-OH-4-NO}_2, 2\text{-COOH}, 2\text{-OH}$), а також терефталеву кислоту ($\text{X} = 4\text{-COOH}$) очищували і використовували як у працях [3, 6, 7]. Приготування каталізатора, проведення кінетичних вимірювань (склад вихідної суміші – 8.2 ммоль ортозаміщеної бензойної кислоти ХБК, 16.4 ммоль аніліну Ан, 0.164 ммоль РВТ, 40 см³ орто-ксилолу) і аналіз реакційних мас виконували, як у роботі [6].

Взаємодія антранілової, ортофталевої і терефталевої кислот з аніліном і виділення отриманих продуктів проводили за методи-

ками, описаними в роботі [3]. Чистоту отриманих продуктів контролювали за т. пл., порівнюючи з літературними даними; методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), ІЧ- і ЯМР¹H-спектроскопії, елементним аналізом. ІЧ-спектри записували на приладі «Specord UR-75» у таблетках KBr. Спектри ЯМР¹H реєстрували на спектрометрі «Varian MR-400» (400 МГц) у дейтерованому ДМСО за 25°C, як внутрішній стандарт застосовували тетраметилсилан. Аналіз реакційних сумішей і кінцевих продуктів методом ТШХ, а також візуальне визначення кольору комплексів ХБК із РВТ в орто-ксилолі проводили як у роботі [6].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Досліджено кінетику ацилювання аніліну ХБК

за 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 [5], анілін не схильний до окислення, і не спостерігаємо зниження активності каталізатора порівняно з реакцією, яку проводять в атмосфері азоту.

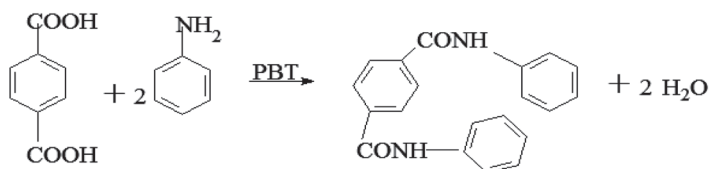
У всіх випадках, за винятком $X = 2\text{-COOH}$, єдиним продуктом реакції виявилися аніліди ХБК (рівняння 1) і 1-нафтойної кислоти.

Анілід антранілової кислоти отримано без домішок поліамідів, які є основними продуктами в аналогічній реакції з аніліном мета- і параамінобензойних кислот [6]. Із трьох ізомерних амінобензойних кислот антранілова є найсильнішою в бензолі, близькому за полярністю до орто-ксилолу

як кислота [6, 8], і найслабшою як амін [9] і буде, мабуть, у меншій мірі конкурувати з аніліном, що й зумовлює утворення переважно аніліду. Водночас встановлено, що за меншої концентрації аніліну (0.2 або 0.3 мол/л), ніж прийнято в досліджуваній реакційній серії (0.41 мол/л), з антранілової кислоти, поряд із її анілідом, утворюються поліаміди, про що можна бути певним за завищеною і розмитою т. пл. 122–155 °С (123–128 °С для аніліду [7]), ТШХ, ІЧ- і ЯМР¹H-спектрами виділених продуктів.

За взаємодії ортофталевої кислоти з аніліном, як показано в [3], утворюється *N*-фенілфталілід.

Для порівняння реакційної здатності ортофталевої і терефталевої кислот провели також реакцію останньої з аніліном в порівнянних умовах. Отримано діанілід терефталевої кислоти з виходом 11% за 6 год.



Анаморфози кінетичних кривих $k_{\text{спост.}} \cdot t$ для синтезу всіх анілідів (ХБА) обчислювали за формулами, як у роботі [10].

Оцінку реакційної здатності ортофталевої кислоти проводили наступним чином. Відомо, що її витримування з аніліном за підвищеної температури може призводити до протікання різноманітних реакцій. Так, при нагріванні в неполярних розчинниках, в тому числі і в ароматичних вуглеводнях, ортофталева кислота може перетворюватися у фталевий ангідрид [11]. При взаємодії останнього з аніліном спочатку утворюється *N*-фенілфталаміно-

ва кислота, що перетворюється в процесі автокаталізу в *N*-фенілфталілід [12]. Тому константу швидкості реакції, що спостерігаються ($k_{\text{спост.}}$), оцінювали по виходу останнього за певний час в орто-ксилолі, не враховуючи можливі шляхи протікання реакцій для $X = 2\text{-COOH}$ і не вдаючись у деталі.

Лінійний характер анаморфоз у координатах ($k_{\text{спост.}} \cdot t$) - t , за ступеня перетворення ХБК не більше 40–45% (рис. 1) у всіх випадках, свідчить про те, що цей процес формально є реакцією другого порядку: першого по Ан і ХБК [13].

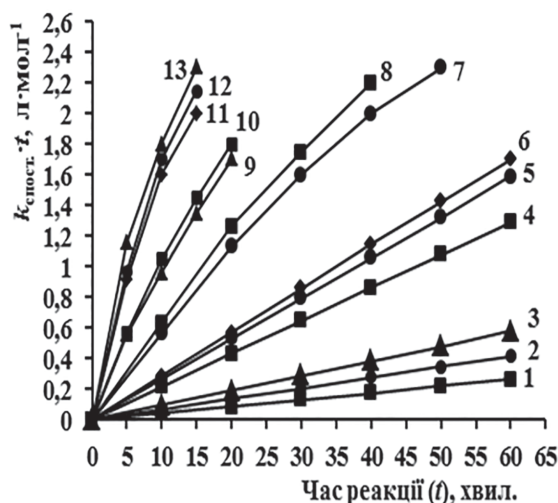


Рис.1. Анаморфози кінетичних кривих отримання ортозаміщених бензанілідів

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$, $X = 1 - 2-\text{OCH}_3$; $2 - 2,3-\text{C}_4\text{H}_4$; $3 - 2-\text{NH}_2$; $4 - 2-\text{CH}_3$; $5 - 2-\text{NH}_2-4-\text{CF}_3$; $6 - \text{H}$; $7 - 2-\text{F}$; $8 - 2-\text{NO}_2$; $9 - 2-\text{COOH}$; $10 - 2-\text{Cl}$; $11 - 2-\text{Br}$; $12 - 2-\text{I}$; $13 - 2,4-\text{Cl}_2$.

За тангенсом кута нахилу анаморфоз було розраховано константи швидкості реакції, яку спостерігали ($k_{\text{спост.}}$), виражені як такі для каталітичної ($k_{\text{кат.}}$) і некаталітичної ($k_{\text{некат.}}$) реакцій:

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

Для обчислення $k_{\text{некат.}}$ використовували формулу (3) з урахуванням того, що некаталітична реакція протікає за рівнянням другого порядку [6] і має в усіх випадках невисокий ступінь перетворення:

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

$[\text{Ан}]_0$, $[\text{ХБК}]_0$ – початкові концентрації Ан і ХБК, відповідно.

При цьому $W_{\text{некат.}}$ розраховували як середню швидкість для виходу ХБА за час $t = 6$ год., за формулою [13]:

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

$[\text{ХБК}]_{\text{некат.}}$ – концентрація ХБК за час t (в год.) протікання некаталітичної реакції.

Для більшості ХБК цей процес проходить із виходом ХБА не більше 0.5–1.0% за 1 год. Тому розрахованими із застосуванням рівнянь (3, 4) значеннями $k_{\text{некат.}}$, з огляду на їхні відносно малі значення, в рівнянні (2), як і раніше для ацилювання мета- і пара-заміщеними бензойними кислотами, можна знехтувати. Для ХБК, де отримано відносно високі $k_{\text{спост.}}$, значення $k_{\text{некат.}}$ розраховували, виходячи з формул (3, 4), за виходом ХБА за $t = 2$ год. у некаталітичній реакції, що становить, відповідно, (X, % за 2 год., $k_{\text{некат.}}$, л·мол⁻¹): 2-Cl - 6.0, 0.0732; 2-Br - 8.0, 0.0976; 2-I - 4.0, 0.0488; 2,4-Cl₂ - 22.0, 0.2683; 2-NO₂ - 8.0, 0.0976; 2-COOH - 5.8, 0.0716.

Оцінку залежності $k_{\text{кат.}}$ від структури ХБК проводили за рівняннями Гаммета (5) і Бренстеда (6) [14, 15]:

$$\lg k_{\text{кат.Х}} = \lg k_{\text{кат.Н}} + \rho \cdot \sigma \quad (5)$$

$$\lg k_{\text{кат.Х}} = \lg k_{\text{кат.Н}} + \alpha \cdot \text{p}K_{\text{a}} \quad (6)$$

Для $X = 2-\text{NH}_2-4-\text{CF}_3$; $2,4-\text{Cl}_2$; $2-\text{OH}-4-\text{NO}_2$; σ -константи розраховано як суму σ -констант для окремих замісників [14].

Для вивчення впливу X за рівнянням (6) використовували характеристики кислотності ХБК у бензолі, близькому за полярністю до орто-ксилолу. Відомі значення констант асоціації ($K_{\text{ас.Х}}$) більшості ХБК із дифенілгуанідином [8, 16]. Для ряду ХБК ($X = 2-\text{NH}_2-4-\text{CF}_3$, $2-\text{OH}-4-\text{NO}_2$, $2-\text{COOH}$) значення кислотності в бензолі або орто-ксилолі не знайдено.

Для $X = 2-\text{COOH}$, $\lg K_{\text{ас.Х}}$ можна порахувати за формулою (7), наведеною в [8]:

$pK_{aX} = -0.70 \cdot \lg K_{ac,X} + 7.26$, де (7)
 pK_{aX} – характеристика кислотності ХБК у воді [9].

Тоді $0.70 \cdot \lg K_{ac,X} = 7.26 - 2.95 = 4.31$; $\lg K_{ac,X} = 6.16$; $\lg(K_{ac,X}/K_{ac,H}) = 6.16 - 5.26 = 0.9$.

Для ХБК ($X = 2\text{-OH-4-NO}_2$) константу асоціації порахували як суму $K_{ac,X}$ для ХБК ($X = 2\text{-OH}$ і 4-NO_2) за даними роботи [8].

$$K_{ac,X} = 10^{7.45} + 10^{6.8} = 28183829 + 6309573 = 34493402; \lg K_{ac,X} = 7.538;$$

$$\lg(K_{ac,X}/K_{ac,H}) = 7.54 - 5.26 = 2.28.$$

Виходячи з рівнянь (5, 6) було побудовано графіки (рис. 2, 3).

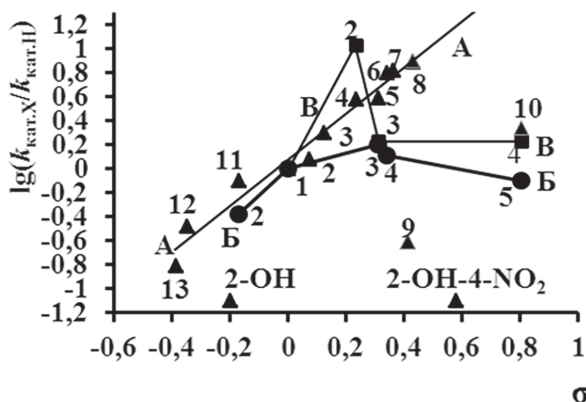


Рис. 2. Кореляція констант швидкості каталітичної реакції $\lg(k_{cat,X}/k_{cat,H})$ σ -константами. σ -константи Гаммета для X взяті з [14, 15]. Крива А. Отримання ортозаміщених бензанілідів $XC_6H_4CONHC_6H_5$, $X = 1 - H$; $2 - 2\text{-NH}_2\text{-4-CF}_3$; $3 - 2\text{-F}$; $4 - 2\text{-COOH}$; $5 - 2\text{-Cl}$; $6 - 2\text{-Br}$; $7 - 2\text{-I}$; $8 - 2,4\text{-Cl}_2$; $9 - 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$; $10 - 2\text{-NO}_2$; $11 - 2\text{-CH}_3$; $12 - 2\text{-NH}_2$; $13 - 2\text{-OCH}_3$. Крива Б. Етерифікація ХБК n -бутанолом у присутності титанбіс-(триетаноламін)-діізопропоксидом як каталізатора за 110°C . Пораховано на підставі даних, наведених у роботі [17]: $X = 1 - H$; $2 - 2\text{-CH}_3$; $3 - 2\text{-Cl}$; $4 - 2\text{-Br}$; $5 - 2\text{-NO}_2$. Крива В – фотокаталітична деградація ХБК у присутності TiO_2 . Пораховано на підставі даних, наведених у роботі [18]: $X = 1 - H$; $2 - 2\text{-COOH}$; $3 - 2\text{-Cl}$; $4 - 2\text{-NO}_2$.

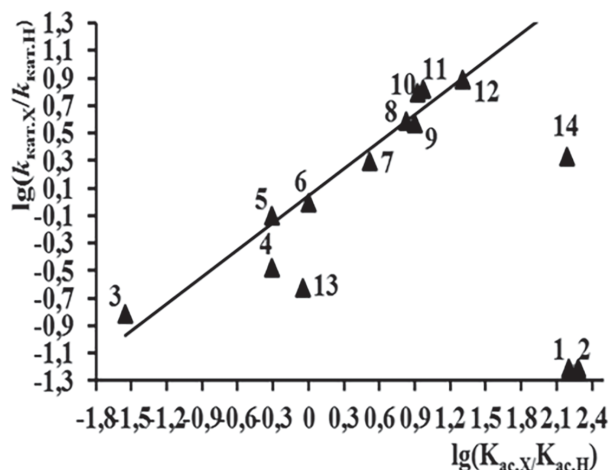


Рис. 3. Логарифмічна залежність констант швидкості каталітичної реакції аніліну з ортозаміщеними бензойними кислотами від їхніх констант кислотності. Значення констант кислотності K_{ac} взято або пораховано, виходячи з даних робіт [8, 16]: $X = 1 - 2\text{-OH}$; $2 - 2\text{-OH-4-NO}_2$; $3 - 2\text{-OCH}_3$; $4 - 2\text{-NH}_2$; $5 - 2\text{-CH}_3$; $6 - H$; $7 - 2\text{-F}$; $8 - 2\text{-Cl}$; $9 - 2\text{-COOH}$; $10 - 2\text{-Br}$; $11 - 2\text{-I}$; $12 - 2,4\text{-Cl}_2$; $13 - 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$; $14 - 2\text{-NO}_2$.

Для групи замісників від $X = 2\text{-OCH}_3$ до $X = 2,4\text{-Cl}_2$ (рис. 2, крива А) в гамметівських координатах можна провести кореляцію відрізком прямої з $\rho = 1.93$, коефіцієнт кореляції $r = 0.968$ – задовільна кореляція (включено точки для $X = 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$, 2-NO_2). Якщо враховувати всі X , то залежність погано корелюється прямою: $\rho = 1.08$, $r = 0.433$ – не має кореляції.

Як видно з рис. 3, всі точки, крім № 13, 14 ($X = 2\text{-NO}_2$ і $2,3\text{-C}_4\text{H}_4$), лягають на пряму з $\alpha = 0.66$ і $r = 0.94$ – приблизна кореляція.

На рис. 2, 3 умовно нанесено точки для ХБК ($X = 2\text{-OH}$, 2-OH-4-NO_2), які не реагують з аніліном в описаних умовах згідно з даними роботи [3]. Як видно з рис. 2, 3, відсутність реакційної здатності у цих кис-

лот не пов'язано зі значеннями відповідних їм σ -констант і констант кислотності.

Раніше [6] для реакції мета- і парааміщених ХБК з аніліном, що каталізується РВТ, було показано, що ρ і α також мають позитивні значення, але обидві залежності (рівняння 5, 6) корелюються двома відрізками прямих. Гамметівська залежність: для електронодонорів від $X = 4\text{-OCH}_3$ до $X = \text{H}$, без урахування точок для мета- і параамінобензойних кислот, що лежать трохи нижче кривої; $\rho = 1.76$, коефіцієнт кореляції $r = 0.954$ – задовільна кореляція; для електроноакцепторів від $X = \text{H}$ до $X = 4\text{-NO}_2$, $\rho = 0.12$, $r = 0.907$ – приблизна кореляція.

Бренстедівська залежність: для електронодонорів від $X = 4\text{-OCH}_3$ до $X = \text{H}$, без урахування точок для мета- і параамінобензойних кислот, що лежать трохи нижче кривої; $\alpha = 1.84$, $r = 0.98$ – задовільна кореляція; для електроноакцепторів від $X = \text{H}$ до $X = 4\text{-NO}_2$, $\alpha = 0.06$, $r = 0.852$ – трохи нижче оцінки «приблизна кореляція». Точки для мета- і паранітробензойних кислот і 2-нафтойної кислоти теж лягають добре на ці ж прямі.

Для додаткової оцінки впливу ортозамісників X побудовано також залежність відносної константи швидкості каталітичної реакції $k_{\text{ортоX}}/k_{\text{параX}}$ від величини σ -констант (Рис. 4). Низку точок об'єднано у вигляді кривої А з максимумом для точки № 6 ($X = 2\text{-Br}$). Із цієї залежності випадають 1-нафтойна, антранілова (точки № 9, 10) і ортофталева кислоти.

$k_{\text{ортоX}}/k_{\text{параX}}$ для антранілової кислоти має відносно високе значення, можливо, через низьку реакційну здатність параамінобензойної кислоти, що може бути пов'язано з її непродуктивним зв'язуванням з атомом

титану каталізатора по аміно-, а не по карбонільній групі, або ж з утворенням замість аніліду – поліамідів [6].

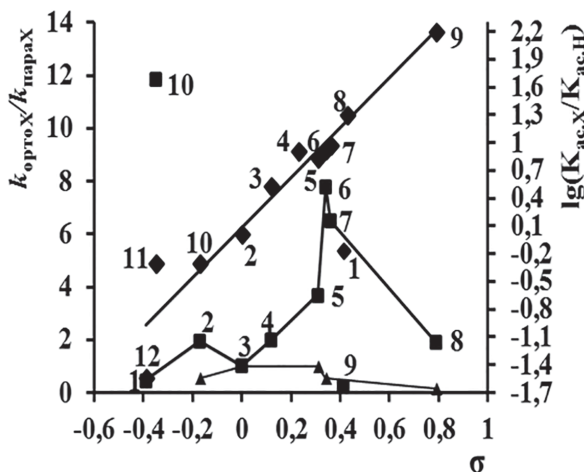


Рис. 4. Залежність $k_{\text{ортоX}}/k_{\text{параX}}$ від σ -констант. σ -константи Гаммета для орто- X , взяті з [14, 15]. Криву А пораховано на підставі даних цієї статті і роботи [6]: $X = 1 - 2\text{-OCH}_3$; $2 - 2\text{-CH}_3$; $3 - \text{H}$; $4 - 2\text{-F}$; $5 - 2\text{-Cl}$; $6 - 2\text{-Br}$; $7 - 2\text{-I}$; $8 - 2\text{-NO}_2$; $9 - 2,3\text{-C}_6\text{H}_4$; $10 - 2\text{-NH}_2$. Крива Б – залежність $\lg(K_{\text{асX}}/K_{\text{асH}})$ від σ -констант. Значення $K_{\text{ас}}$ взято або пораховано, виходячи з даних робіт [8, 16]: $X = 1 - 2,3\text{-C}_6\text{H}_4$; $2 - \text{H}$; $3 - 2\text{-F}$; $4 - 2\text{-COOH}$; $5 - 2\text{-Cl}$; $6 - 2\text{-Br}$; $7 - 2\text{-I}$; $8 - 2,4\text{-Cl}_2$; $9 - 2\text{-NO}_2$; $10 - 2\text{-CH}_3$; $11 - 2\text{-NH}_2$; $12 - 2\text{-OCH}_3$.

$k_{\text{ортоX}}/k_{\text{параX}}$ для ортофталевої кислоти відповідає $6.5673/0.045 = 145.94$, де 0.045 – каталітична константа швидкості, порахована за рівняннями (3, 4) на підставі виходу діаніліду терефталевої кислоти за 6 год. При цьому $k_{\text{ортоX}}/k_{\text{параX}}$ дуже велике (відповідну точку не нанесли на рис. 4.), мабуть, через слабку розчинність терефталевої кислоти в орто-ксилолі і, відповідно, її низьку реакційну здатність, а також інгібування каталізу РВТ взаємодії бензойної кислоти з аніліном, що викликається нею [6].

Не виключено додатковий каталіз для реакції ХБК ($X = 2\text{-NH}_2, 2\text{-COOH}$), що мають атоми водню в заміснику X , які здатні брати участь у створенні слабких водневих зв'язків із карбонільною групою [19].

Відомо [14, 15], що нелінійні співвідношення для констант швидкості по рівняннях (5, 6) типу ламаної лінії або за наявності екстремуму можуть свідчити про складний багатостадійний механізм або декілька паралельних маршрутів протікання реакції, наявності таутомерних рівноваг, зміни швидкості визначальної стадії реакції, в тому числі і у хімії координаційних сполук при утворенні різних комплексів.

Для розуміння отриманих закономірностей (рис. 2–4) додатково використовували відомі літературні дані щодо взаємодії ХБК зі сполуками титану і каталізаторами, що містять титан, у різних реакціях.

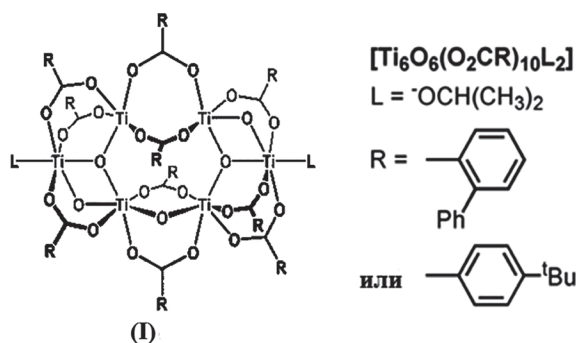
У роботі [17] вивчено естерифікацію ХБК і параза́мщених бензойних кислот n -бутанолом за 110°C , що каталізується біс-(триетаноламін) діізопропоксидом титану. Показано, що для всіх ХБК константи швидкості каталітичної реакції є нижчими, ніж для відповідних параізомерів, що пов'язують зі стеричними перешкодами, особливо для ортонітробензойної кислоти, не уточнюючи, на якій саме стадії реалізують таке інгібування. Варіанти впливу на ефективність і участь ХБК у будівництві активного каталізатора *in situ* не розглядали.

У роботі [18] досліджено фотокаталітичну деградацію ХБК у повітряній атмосфері у водному розчині під дією УФ-випромінювання. Каталізатор TiO_2 було синтезовано золь-гель-методом із використанням як прекурсора тетраізопропоксиду титану за відсутності ХБК. Автори вважають, що

константа швидкості каталітичної реакції змінюється симбатно до адсорбції ХБК на поверхні TiO_2 і, відповідно, їхньої кислотності у воді, що зумовлено, на їхню думку, взаємодією карбоксилат-іонів ХБК із титанолом ($>\text{Ti-OH}$) або протонованим титанолом ($>\text{Ti-OH}_2^+$). Більш високе значення каталітичної константи швидкості для ортофталевої кислоти, хоча вона і не має найбільшої кислотності ($\text{pK}_a = 2.9$) порівняно з ортохлорбензойною ($\text{pK}_a = 2.9$) і ортонітробензойною ($\text{pK}_a = 2.2$) кислотами, пов'язують із можливістю утворення першої за рахунок двох карбоксильних груп міцного хелатного комплексу з поверхнею TiO_2 .

На підставі даних зазначених статей [17, 18] нами побудовано залежності Гаммета, що являють собою криві з максимумом, що припадають, відповідно, на ортохлорбензойну і ортофталеву кислоти (рис. 2, криві **Б**, **В**).

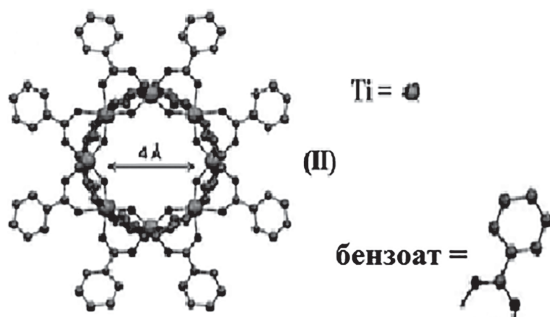
У роботі [20] синтезовані з тетраізопропоксиду титану і заміщених бензойних кислот кластери (I) використовували для адсорбції CO_2 .



Встановлено, що комплекси (I), в яких лінійні 4-третбутилбензоати було замінено нелінійними і об'ємними біфеніл-2-бензоатами, демонструють набагато меншу адсорбційну здатність CO_2 . Це пояснюють

тим, що фенільна група в *орто*-положенні бензоатного ліганду закриває стерично міжмолекулярний простір між кластерами в решітці, в результаті чого блокуються порожнечі, в яких відбувається адсорбція CO_2 .

В [21] зазначено, що подібний кластер у разі використання бензойної кислоти складається зі структурних ланок, що являють собою ядро з вісьмома атомами титану (II), поєднане з бензоатними лігандами і розміром порожнини 4 Å.



Вказано широкий спектр потенційного застосування таких кластерів, який охоплює галузі супрамолекулярної хімії, фотокаталізу, фотохромної фотолюмінесценції, асиметричного каталізу і адсорбції газу. Відзначено їхню стабілізацію заміщеними бензоатними лігандами проти гідролізу; залежно від природи R в (I) змінюються також багато властивостей кластерів: їхня структура, розміри пор і внутрішніх порожнин; при цьому вихідні сполуки титану є тільки прекурсорами створення ефективних каталізаторів [20, 21].

Аналізуючи відомі публікації з каталітичної взаємодії карбонових кислот з амінами, включаючи праці [5, 6, 10], а також вплив добавки ХБК на ефективність каталізу сполуками, що містять титан, можна відзначити наступне.

– Що вища кислотність ХБК, то краще їхнє первинне зв'язування зі сполуками титану.

– За взаємодії РВТ із ХБК є можливим утворення не тільки лінійних олігомерів, а й, напевне, більш складних структур кластерного типу, де у внутрішніх порожнинах кластера можуть проходити як адсорбція реагуючих речовин, так і сам акт каталізу.

– Замісник X у ХБК може впливати на властивості кластерів, що утворюються: їхні розміри, структуру титанового ядра, кути окремих зв'язків, а також проникність у внутрішні порожнини кластерів реагуючих речовин.

– Об'ємні X можуть перешкоджати підходу останніх до каталітично активних центрів титанового олігомера.

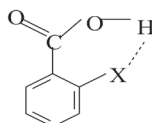
– Незважаючи на згадку щодо хелатного комплексу ортофталевої кислоти з титановими каталізаторами, чітке розуміння впливу на швидкість каталітичних реакцій хелатного ефекту є відсутнім.

На підставі наведених даних літератури щодо впливу ХБК на активність каталізаторів, що містять титан, і попередніх робіт із каталізу РВТ у синтезі заміщених бензанілідів [3, 5, 6, 10], обговоримо отримані результати зі взаємодії ХБК з аніліном.

Для наочності уяви про зміни окремих факторів, що впливають на величину константи швидкості каталітичної реакції, яку спостерігаємо, показано у вигляді кривих залежності від σ -констант. Аналогічні графіки для констант кислотності ХБК не брали до уваги, оскільки останні, за винятком $X = 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$, змінюються в бензолі симбатно до зміни σ -констант (рис. 4, крива Б).

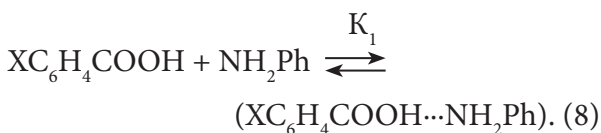
При цьому криві обговорюють на якісному рівні, без кількісних даних і відповідного масштабування.

Спочатку у вихідній реакційній масі знаходяться вода, анілін і ХБК. Остання існує у вигляді рівноважної суміші мономера, димера, можливо, тримера, внутрішнього хелату (III) за рахунок зовнішніх електронів гетероатомів X і водню карбоксильної групи [16, 22]:



(III).

Для спрощення будемо вважати, що кислотність (рис. 4, крива Б) відображає ці три форми існування ХБК. Тому остання знаходиться в орто-ксилолі як така, і як пов'язана з аніліном у Н-комплекс (K_1):



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

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

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

У міру зниження електронодонорних властивостей замісника X і зростання значень σ -констант збільшується K_1 , буде зростати зв'язування ХБК у Н-комплекс і знижуватися концентрація її вільної форми (рис. 5а, крива 1). Тут і далі для порівняння представлено однойменні криві для реакції мета- і паразааміщених бензойних кислот з аніліном (рис. 5б, крива 1) за даними роботи [6].

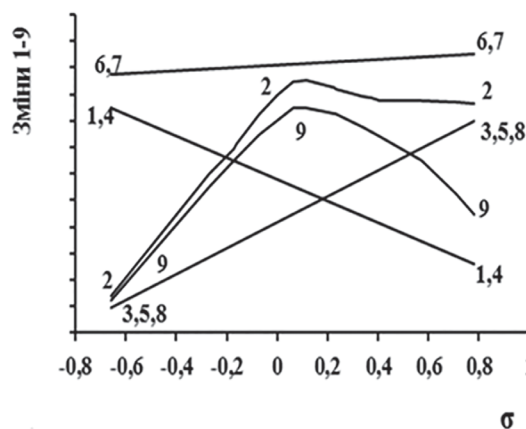
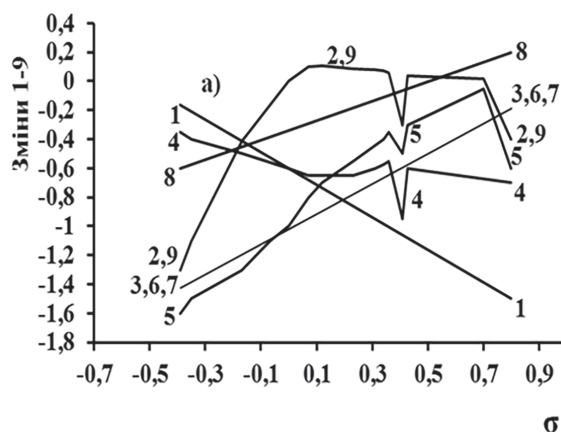
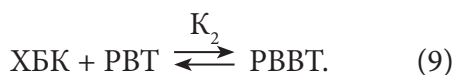
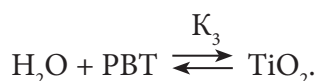


Рис. 5. Можливі зміни концентрацій і ефективності каталізаторів, констант швидкості при каталітичному амідуванні як функції σ -констант для ортозаміщених (а) і мета- і паразааміщених (б) бензойних кислот. На рис. 5б представлено дані з роботи [6]. 1. Концентрація вільної форми заміщеної бензойної кислоти при формуванні активного каталізатора РВВТ. 2. Концентрація координаційного каталізатора $[\text{РВВТ}]_0$ на початку процесу амідування. 3. Частка імідної форми заміщених бензанілідів (K_8). 4. Реакційна здатність аніліну. 5. Реакційна здатність заміщених бензойних кислот. 6. Зміни константи швидкості реакції k_1 за координаційного каталізу. 7. Зміни константи швидкості реакції k_2 за кислотного каталізу. 8. Кислотність комплексу РВВТ із заміщеним бензанілідом. 9. Концентрація кислотного каталізатора в момент часу t .

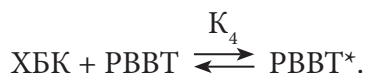
Роль ХБК, як і раніше мета- і паразаміщених бензойних кислот [6], може полягати у взаємодії з вихідним РВТ і формуванні структури полімера бутоксибензоату титану (РВВТ), можливо, кластера типу комплексу (I), описаного в [20, 21], що є істинним каталізатором амідуювання (K_2). Це відбувається в перші кілька хвилин відразу ж після приготування реакційної маси на початку її підігрівання [6]:



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



Можливим є також зниження концентрації активного каталізатора за рахунок взаємодії РВВТ із надлишком ХБК у міру збільшення σ -констант і зростання K_4 , що призводить до утворення малоактивного при каталізі, «зшитого» полімера РВВТ*, в якому утруднено доступ реагуючих речовин до активних центрів каталізу [6]:



Як зазначено на рис. 2 (крива А), 3, із прямолінійної залежності реакційної здатності ХБК випадають точки для ортонітробензойної і 1-нафтоїної кислот.

З урахуванням вищенаведених даних зі стеричного інгібування каталітичної етерифікації ХБК [17], не виключено, що воно

відіграє важливу роль і при каталітичному ацилюванні аніліну ХБК.

Однак, при розрахунку стеричних перешкод [14, 15] за рівнянням (10) Тафта для каталітичного амідуювання (1) встановлено, що кореляція відсутня: $\delta = 0.31$, $r = 0.106$

$$\lg(k_{\text{кат.Х}}/k_{\text{кат.СН}_3}) = \delta \cdot E_s. \quad (10)$$

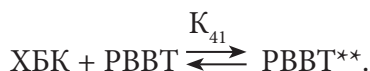
Варіант обліку стеричного інгібування та індукційних констант [14] також виявився некоректним: не вдалося отримати рівняння (11) з високим коефіцієнтом кореляції r :

$$\lg(k_{\text{кат.Х}}/k_{\text{кат.СН}_3}) - \delta \cdot E_s = \rho^* \cdot \sigma^*. \quad (11)$$

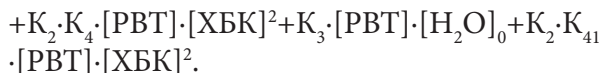
Відомо, що серед використаних ХБК дві ($X = 2\text{-NO}_2$, $2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) мають найбільш об'ємні замісники і можуть створювати найбільші стеричні перешкоди при каталітичному амідуюванні, що було визначено за різними шкалами оцінки стеричного ефекту: E_s Тафта [14, 15], параметри Чартона [23], константи Тафта – Каттера – Ханша [24].

Замісник 2-феніл-, що перешкоджає адсорбції CO_2 в комплексі (I), також має високу стеричну константу E_s : -0.9 [14].

Не виключено, що введення тільки 2-нітробензоатного ($E_s = -0.75$) або 1-нафтоатного ($E_s = -0.4$) лігандів у структуру РВВТ може призводити до отримання неактивного полімера РВВТ**, що має титан [25], де стерично неможливим є доступ ХБК у внутрішню порожнину кластерного каталізатора [20, 21] і, відповідно, активація ХБК до нуклеофільної атаки аніліном. Такий варіант інгібування, позначений як K_{41} , який враховують тільки для $X = 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$, 2-NO_2 і має відносно найбільше значення серед інших констант рівноваги:



Тоді баланс за початковою концент-
рацією $[\text{РВТ}]_0$ можна записати у вигляді
рівняння: $[\text{РВТ}]_0 = [\text{РВТ}] + K_2 \cdot [\text{РВТ}] \cdot [\text{ХБК}] +$



При цьому початкова концентрація ак-
тивного каталізатора $[\text{РВВТ}]_0$, що утворю-
ється, складе:

$$[\text{РВВТ}]_0 = K_2 \cdot [\text{РВТ}] \cdot [\text{ХБК}] = \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]}{(1 + K_2 \cdot [\text{ХБК}] + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{ХБК}]^2 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0 + K_2 \cdot K_{41} \cdot [\text{ХБК}]^2)} =$$

$$= \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]_0 \cdot (1 + K_1 \cdot [\text{Ан}]_0)}{(1 + K_1 \cdot [\text{Ан}]_0)^2 \cdot (1 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0) + (1 + K_1 \cdot [\text{Ан}]_0) \cdot K_2 \cdot [\text{ХБК}]_0 + K_2 \cdot [\text{ХБК}]_0^2 \cdot (K_4 + K_{41})} \quad (12)$$

Якщо Х є сильним електронодонором, то
значення K_1 , K_2 , K_4 є малими. Тоді може
бути, що $K_2 \cdot [\text{ХБК}]_0 + K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{ХБК}]_0^2 \ll 1 +$
 $+ K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0$; $1 \gg K_1 \cdot [\text{Ан}]_0$, а рівняння (12)
перетвориться таким чином:

$$[\text{РВВТ}]_0 = \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]_0}{(1 + K_3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0)} = \text{const}1 \cdot K_2, \text{ де } (13)$$

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

Як видно з рівняння (13), $[\text{РВВТ}]_0$ при
цьому може набувати мінімального зна-
чення, а за переходу до слабких електроно-
донорів можна спостерігати її монотонне
зростання паралельно до збільшення K_2
(рис. 5а, 5б, крива 2).

Якщо Х є сильним електроноакцеп-
тором, то значення K_1 , K_2 , K_4 є велики-
ми, а $[\text{ХБК}]$ мала. 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 (12), із врахуванням
того, що $[\text{Ан}]_0 = 2 [\text{БК}]_0$, перетвориться так:

$$[\text{РВВТ}]_0 = \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]}{(K_2 \cdot [\text{ХБК}] + K_2 \cdot K_4 \cdot [\text{ХБК}]^2)} = \frac{[\text{РВТ}]_0}{(1 + K_4 \cdot [\text{ХБК}])} = \frac{[\text{РВТ}]_0 \cdot K_1 \cdot [\text{Ан}]_0}{(K_1 \cdot [\text{Ан}]_0 + K_4 \cdot [\text{ХБК}]_0)} =$$

$$= \frac{[\text{РВТ}]_0 \cdot K_1 \cdot [\text{Ан}]_0}{(K_1 \cdot [\text{Ан}]_0 + K_4 \cdot 0.5 \cdot [\text{Ан}]_0)} = \frac{[\text{РВТ}]_0 \cdot K_1}{(K_1 + K_4 \cdot 0.5)} \quad (14)$$

Як видно з рівняння (14), $[\text{РВВТ}]_0$ при
цьому також може набувати мінімального
значення, а за переходу до слабких електро-
ноакцепторів можна спостерігати її моно-
тонне зростання в міру зменшення K_1 і K_4
паралельно зі збільшенням $K_1/(K_1 + 0.5K_4)$
(рис. 5а, 5б, крива 2).

Якщо Х має слабкі електронодонорні
або електроноакцепторні властивості, то
з урахуванням квадратичного значення
 K_1 у знаменнику рівняння (12) величина

$[\text{РВВТ}]_0$ може проходити через максимум
[26] (рис. 5а, 5б, крива 2). Для $\text{X} = 2\text{-NO}_2$
і $2,3\text{-C}_4\text{H}_4$ рівняння (12) перетворюється в
рівняння (15):

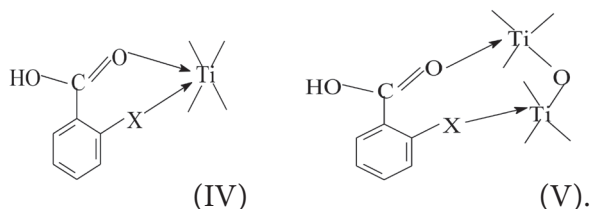
$$[\text{РВВТ}]_0 = \frac{K_2 \cdot [\text{РВТ}]_0 \cdot [\text{ХБК}]}{K_2 \cdot K_{41} \cdot [\text{ХБК}]^2} = \frac{[\text{РВТ}]_0 \cdot (1 + K_1 \cdot [\text{Ан}]_0)}{K_{41} \cdot [\text{ХБК}]_0} =$$

$$= \frac{0.02 \cdot (1 + K_1 \cdot 0.41)}{K_{41}}, \quad (15)$$

що пояснює відхилення точок для $\text{X} = 2\text{-NO}_2$
і $2,3\text{-C}_4\text{H}_4$ від кривої 2 (рис. 5а).

Після утворення РВВТ, підігрівання реакційної маси до 145 °С, початку інтенсивного кипіння, реалізуємо безпосередньо процес амідуювання; при цьому вода, що утворюється, відганяється в нерівноважному процесі і вже не впливає на активність каталізатора [6].

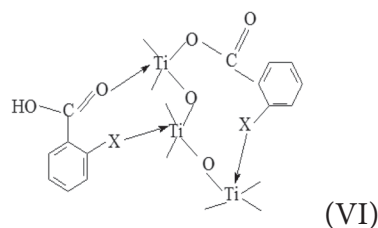
Форма кривої А (рис. 4) дозволяє припустити те, що за активації ХБК можлива наявність додаткового хелатного ефекту, який проявляється при координації як карбонільної групи, так і замісника Х на одному або на двох атомах титану, як показано в фрагментах комплексів (IV) і (V):



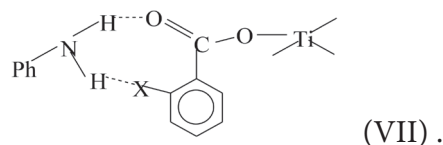
Відомо [26], що для каталізу сполуками перехідних металів кращим часто є утворення комплексів середньої сили, що полегшує регенерацію каталізатора. Оскільки дані про стійкість комплексів (IV, V) відсутні, то за першого наближення про неї можна судити по міцності структури (III) з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком у бензолі [8, 16]. Згідно обговорюваних там результатів стійкість останньої зменшується в ряду: $X = 2\text{-OCH}_3 \gg 2\text{-F} > 2\text{-Cl} > 2\text{-Br} > 2\text{-I} > 2\text{-NO}_2$.

З урахуванням даних щодо зміни $k_{\text{ортоХ}}/k_{\text{параХ}}$ (рис. 4, крива А) видно, що максимум припадає на ХБК, які здатні утворювати хелатні структури середньої сили ($X = 2\text{-Hlg}$). Якщо такі комплекси є дуже міцними ($X = 2\text{-OCH}_3$) або, навпаки, слабкими ($X = 2\text{-NO}_2$), то відносна реакційна здатність ХБК буде зниженою.

У роботі [6] показано, що на активність електрофільного центру каталізу – атома титану, може впливати природа приєднаного до нього мета- або паразаміщеного бензоатного ліганду, і ця залежність підпорядковується рівнянню Гаммета з $\rho_{\text{мета,пара}} > 0$. У випадку ортозаміщеного бензоатного ліганду така залежність для донорних Х може бути згладженою за рахунок утворення хелатних комплексів (VI), в яких Х пов'язаний ще з одним атомом титану ($\rho_{\text{орто}} > 0$, $\rho_{\text{орто}} < \rho_{\text{мета,пара}}$), що буде збільшувати активність електрофільного центру каталізу, що координується з ортозаміщеною бензойною кислотою:

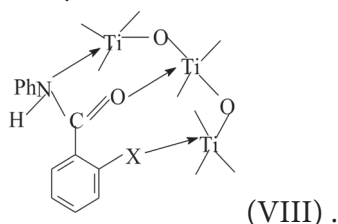


Для аніліну не є виключеною активація в хелатному комплексі (VII), оскільки водень аміногрупи може додатково зв'язуватися з гетероатомом замісника Х [8], а не тільки за рахунок Н-зв'язку з карбонільною групою ортозаміщеного бензоатного ліганду:



Цей варіант підвищення здатності аніліну до нуклеофільної атаки на ХБК відмінний від як такого для атаки на мета- і паразаміщені бензойні кислоти, за якого є можливою активація аніліну за рахунок Н-зв'язку воднів аміногрупи з карбонільними групами мета- або паразаміщених бензоатних лігандів [6].

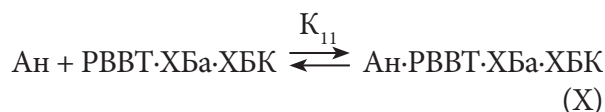
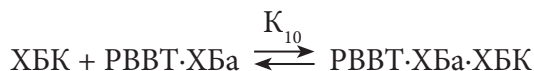
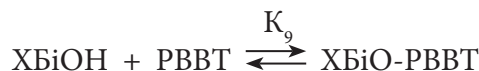
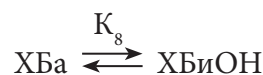
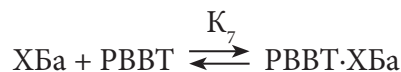
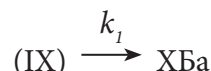
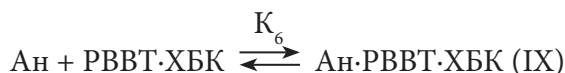
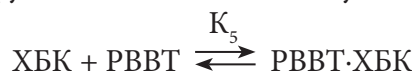
Кислотний каталізатор, описаний у працях [6, 10], також може містити хелатний фрагмент (VIII), в якому не виключено додаткове підвищення кислотних властивостей ХБа за рахунок координації замісника Х з атомом титану:



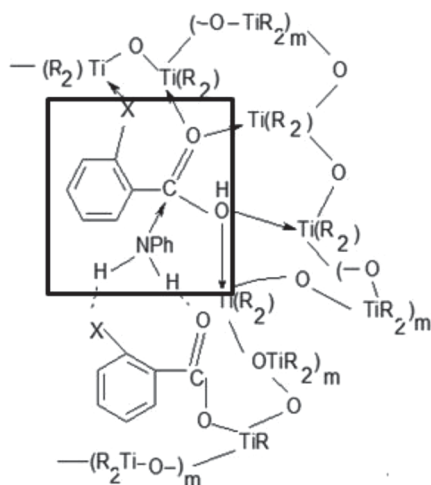
Таким чином при взаємодії з РВВТ реагуючі речовини, кінцевий продукт і ортозаміщений бензоатний ліганд здатні додатково змінювати свої властивості в хелатних структурах: ХБК – активуватися за координації карбонільної групи і Х з атомами титану; Ан – активуватися при зв'язуванні атомів водню аміногрупи з карбонільною групою і Х заміщеного бензоатного ліганду; ХБа – проявляти підвищену кислотність за координації з атомами титану по карбонільній і NH-групам, а також заміснику Х; ортозаміщений бензоатний ліганд може додатково посилювати електрофільність атома титану за рахунок координації Х з іншими атомами титану ланцюга політитанатів.

Раніше, згідно з даними праць [6, 10] із каталітичного ацилювання аніліну мета- і паразамащеними бензойними кислотами, було складено структури можливих каталітичних комплексів і система рівнянь для вираження швидкості каталітичної реакції. Взявши цю систему за основу, відзначимо, що отримання ХБа (рівняння 1) також протікає 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) у

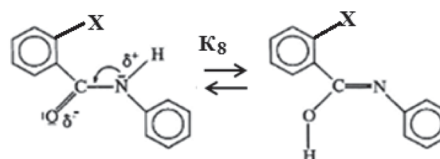
комплексі (IX), отримання ХБа (k_1) і кислотного каталізатора (K_7), таутомерні перетворення утвореного ХБа з амідної в імідну форму ХБіОН (K_8), взаємодія останньої з РВВТ (K_9), активація ХБК (K_{10}) та аніліну (K_{11}) у комплексі (X), отримання ХБа (k_2) за маршрутом кислотного каталізу:



На підставі будови обговорених вище хелатів (III–VIII) і даних роботи [6] наведено можливі структури нових комплексів (IX) і (X), що являють собою, відповідно, маршрути координаційного та кислотного каталізу:

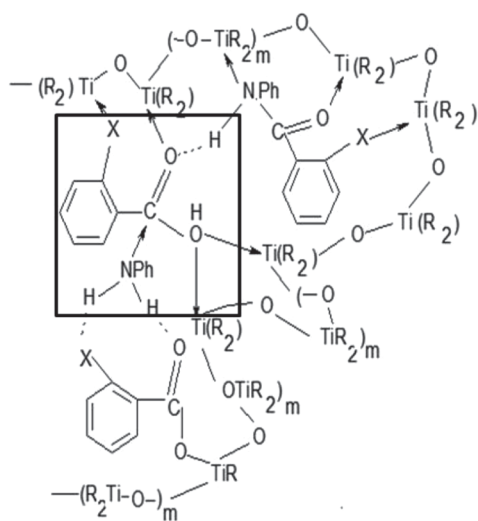


від електронних властивостей замісника X, як зазначено у працях [6, 10]:

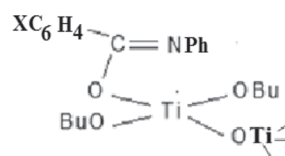


(ХБіОН).

Фрагмент комплексу (РВВТ-ОБіХ), що утворився за реакції ХБіОН із РВВТ (K_9), вочевидь, не має кислого атома водню біля атома азоту, що призводить до зменшення концентрації кислотного каталізатора (РВВТ·ХБА) і пригнічення кислотного каталізу:



(X)



(РВВТ-ОБіХ).

Баланс по амідній та імідній формам ХБА за першого наближення можна виразити як:

$$[\text{ХБа}]_t = [\text{ХБа}] + K_8 \cdot [\text{ХБа}]$$

$$[\text{ХБа}] = [\text{ХБа}]_t / (1 + K_8), \text{ де}$$

$[\text{ХБа}]_t$ – концентрація ХБа, що утворився, в момент часу t .

З урахуванням вищенаведених рівнянь баланс по $[\text{РВВТ}]_t$ у процесі реакції можна виразити, як

$$[\text{РВВТ}]_0 = [\text{РВВТ}]_t + K_5 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t + K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБа}] + K_9 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{НОБіХ}] + K_{10} \cdot K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}] + K_{11} \cdot K_{10} \cdot K_7 \cdot [\text{РВВТ}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}] \cdot [\text{Ан}]_t, \text{ де} \quad (16)$$

$[\text{ХБК}]_t$, $[\text{РВВТ}]_t$ і $[\text{Ан}]_t$ – концентрації ХБК, РВВТ і Ан у момент часу t .

$R = \text{XC}_6\text{H}_4\text{COO}$, BuO, OH, =O; $n = 1, 2 \dots 5 \dots 10 \dots$

Реагуючі ХБК та анілін виділено для наочності прямокутною рамкою, а нижче дано пояснення будови цих комплексів та окремих стадій каталітичного амідування.

На рис. 5а, 5б (крива 3) показано можливу зміну частки імідної форми ХБіОН (K_8) ХБА в неполярному розчиннику залежно

$$\begin{aligned}
 [\text{PBVT}]_t &= \frac{[\text{PBVT}]_0}{1 + K_5 \cdot [\text{ХБК}]_t + K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + K_7 \cdot [\text{ХБа}] + K_9 \cdot [\text{НОБіХ}] + K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot} \\
 &\quad \cdot [\text{ХБа}] + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}] \cdot [\text{Ан}]_t} = \\
 &= \frac{(1 + K_8) \cdot [\text{PBVT}]_0}{1 + K_8 + K_5 \cdot [\text{ХБК}]_t + K_5 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБК}]_t + K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + K_5 \cdot K_6 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + K_7 \cdot [\text{ХБа}]_t +} \\
 &\quad + K_9 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБа}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}]_t \cdot [\text{Ан}]_t}, \quad (17) \\
 W_{\text{кат.}} &= (k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 + k_2 \cdot K_{11} \cdot K_{10} \cdot K_7 \cdot [\text{ХБа}]) \cdot [\text{PBVT}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t = \\
 &= \frac{(k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 + k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_8 + k_2 \cdot K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБа}]_t) \cdot [\text{Ан}]_t \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{PBVT}]_0}{1 + K_8 + K_5 \cdot [\text{ХБК}]_t + K_5 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБК}]_t + K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t + K_5 \cdot K_6 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{Ан}]_t +} \\
 &\quad + K_7 \cdot [\text{ХБа}]_t + K_9 \cdot K_8 \cdot [\text{ХБа}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [\text{ХБК}]_t \cdot [\text{ХБа}]_t \cdot [\text{Ан}]_t}. \quad (18)
 \end{aligned}$$

У роботі [6] показано, що в міру зростання σ -констант реакційна здатність аніліну за обома маршрутами каталізу зменшується (рис. 5б, крива 4), оскільки слабшає Н-зв'язок між атомами водню аміногрупи аніліну і киснем карбонільної групи мета- і паразаміщеного бензоату, приєднаного до атома титану.

При координації з карбонільною групою ортозаміщеного бензоатного ліганду, у міру збільшення значень σ і з урахуванням можливості утворення хелатного комплексу (VII), активність аніліну до нуклеофільної атаки буде зменшуватися не так швидко, не виключено також її вихід на асимптоту і навіть збільшення (рис. 5а, крива 4).

Реакційна здатність ХБК, як і мета- і паразаміщених бензойних кислот (рис. 5б, крива 5), може бути зумовленою поєднанням двох параметрів. Зі збільшенням σ ростуть як електрофільність титанового каталізатора, так і здатність карбонової

кислоти до нуклеофільної атаки аніліном. Крім цього, не виключено прискорення реакції аніліну з ХБК, що здатні утворювати хелатні комплекси (IV, V) середньої сили. Все це зумовлює більш істотне зростання реакційної здатності ХБК, за винятком стерично ускладнених кислот із $X = 2,3\text{-C}_4\text{H}_4, 2\text{-NO}_2$ (рис. 5а, крива 5).

За таких залежностей реакційної здатності ХБК і аніліну від σ -констант у міру зростання останніх значення k_1 і k_2 можуть більш різко збільшуватися (рис. 5а, криві 6, 7), ніж у реакції мета- і паразаміщених бензойних кислот (рис. 5б, криві 6, 7).

Розглянемо кілька граничних випадків. У момент часу $t=0$, $[\text{ХБа}]_0=0$, $[\text{ХБК}]_0$, $[\text{Ан}]_0$; близькі, відповідно, до $[\text{ХБК}]_0$, $[\text{Ан}]_0$; реалізується тільки маршрут координаційного каталізу, $[\text{PBVT}]_0 \approx [\text{PBVT}]_t + K_5 \cdot [\text{PBVT}]_t \cdot [\text{ХБК}]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{PBVT}]_t \cdot [\text{ХБК}]_0 \cdot [\text{Ан}]_0$. Рівняння (17) для $[\text{PBVT}]_t$ можна перетворити як

$$[PBBT]_t = \frac{[PBBT]_0}{(1 + K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0)};$$

рівняння (18) – як

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

$$= k_{кат.} \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0, \quad \text{де}$$

$$k_{кат.} = \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot [PBBT]_0}{(1 + K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0)} \quad (19)$$

Якщо Х – сильний електронодонор, то k_1 – мала, K_5 має середнє значення через можливість утворення хелатів (IV–VI), K_6 – велика. 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 19), з урахуванням виразу $[PBBT]_0$ із рівняння (11), обчислюють як

$$k_{кат.} = \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot const1 \cdot K_2}{(K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0)} =$$

$$= \frac{k_1 \cdot K_6 \cdot [PBT]_0 \cdot K_2}{K_6 \cdot [Ан]_0 \cdot (1 + K_3 \cdot [H_2O]_0)} =$$

$$= \frac{k_1 \cdot [PBT]_0 \cdot K_2}{[Ан]_0 \cdot (1 + K_3 \cdot [H_2O]_0)} = const2 \cdot k_1 \cdot K_2 \quad \text{де (20)}$$

$$const2 = \frac{[PBT]_0}{[Ан]_0 \cdot (1 + K_3 \cdot [H_2O]_0)}.$$

Як бачимо з рівняння (20), $k_{кат.}$ відносно швидко змінюється пропорційно до $k_1 \cdot K_2$, які ростуть у міру збільшення значень σ -констант і переходу до слабких електронодонорів Х, що відповідає експериментальній кривій (рис. 2. крива А).

Якщо Х – сильний електроноакцептор, то значення k_1 , K_1 , K_4 – великі; K_5 , K_6 можуть

мати середні величини через можливість утворення хелатів (IV, V, VII). Можна припустити, що $K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0 \gg 1$. Тоді $k_{кат.}$ (рівняння 19) з урахуванням виразу $[PBBT]_0$ із рівняння (12) обчислюють як

$$k_{кат.} = \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot [PBT]_0 \cdot K_1}{(1 + K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0) \cdot (K_1 + K_4 \cdot 0.5)} =$$

$$= \frac{k_1 \cdot K_6 \cdot [PBT]_0 \cdot K_1}{([ХБК]_0 + K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0) \cdot (K_1 + K_4 \cdot 0.5)} \quad (21)$$

$k_{кат.}$ має відносно високе значення і швидко змінюється (зменшується) у міру зниження σ , оскільки перемножують у чисельнику дві відносно великі константи на одну середню; в знаменнику – одна відносно велика константа на одну середню, що також відповідає експериментальній кривій (рис. 2, крива А).

Якщо Х – слабкі електронодонори або електроноакцептори, то k_1 , K_5 , K_6 , з урахуванням отримання хелатів (IV–VII), для багатьох ХБК можуть мати середні значення, $[PBBT]_0$ – велике, а $k_{кат.}$ (рівняння 19) також буде змінюватися швидко, що є близьким до експериментальної кривої (рис. 2. крива А).

Для Х = 2-NO₂ і 2,3-С₄Н₄ з урахуванням відносно високої величини K_{41} і знаходження її в знаменнику, а також виразу $[PBBT]_0$ по рівнянню (15), $k_{кат.}$ матиме відносно низьке значення:

$$k_{кат.} = \frac{k_1 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot [PBT]_0 \cdot (1 + K_1 \cdot [Ан]_0)}{(1 + K_5 \cdot [ХБК]_0 + K_5 \cdot K_6 \cdot [ХБК]_0 \cdot [Ан]_0) \cdot K_{41} \cdot [ХБК]_0},$$

що також близьке до експериментальної кривої (рис. 2. крива А).

У міру протікання реакції в момент часу t , що не дорівнює нулю, можна припустити існування тільки маршруту кислотного каталізу, коли фактично весь РВВТ пов'язано

в комплекс (VIII) із ХБА, який утворився, і $K_7 \gg K_5$, як показано в роботі [6].

Тоді, виходячи з рівняння (17),

$$[PBBT]_t = \frac{(1 + K_8) \cdot [PBBT]_0}{(1 + K_8 + K_8 \cdot K_9 \cdot [ХБа]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [ХБК]_t \cdot [ХБа]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [ХБК]_t \cdot [Ан]_t \cdot [ХБа]_t + K_7 \cdot [ХБа]_t)} \quad (22)$$

Як показано в [6], кислотність комплексів мета- і паразаміщених бензанілідів із РВВТ може посилюватися електроноакцепторними і придушуватися електронодонорними замісниками (рис. 5б, крива 8). Для ХБА, з урахуванням можливості утворення хелатного комплексу (VIII), крива кислотності може бути більш пологою і мати відносно більш високі значення (рис. 5а, крива 8).

Концентрація кислотного каталізатора $K_7 \cdot [PBBT]_t \cdot [ХБа]_t$ буде змінюватися наступним чином. Якщо Х – сильний електронодонор, K_2, K_{10} – малі, K_8 – близька до нуля, то імідної форми НОБіХ мало (рис. 5а, крива 3). Тоді можна припустити, що $K_7 \cdot [ХБа]_t \gg K_7 \cdot K_{10} \cdot [ХБК]_t \cdot [ХБа]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [ХБК]_t \cdot [Ан]_t \cdot [ХБа]_t$, $K_8 \ll 1$; і з урахуванням рівняння (22)

$$K_7 \cdot [PBBT]_t \cdot [ХБа]_t = \frac{K_7 \cdot [ХБК]_t \cdot [PBBT]_0}{K_7 \cdot K_{10} \cdot [ХБК]_t \cdot [ХБа]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [ХБК]_t \cdot [Ан]_t \cdot [ХБа]_t + K_7 \cdot [ХБа]_t} = \frac{K_7 \cdot [ХБа]_t \cdot [PBBT]_0}{K_7 \cdot [ХБа]_t} = [PBBT]_0 = K_2 \cdot const$$

швидко зростає при переході до слабких електронодонорів Х (рис. 5а, крива 9).

$$W_{кат.} = k_2 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot K_2 \cdot const \cdot [ХБК]_t \cdot [Ан]_t =$$

$$= k_{кат.} \cdot [ХБК]_t \cdot [Ан]_t, \text{ де}$$

$$k_{кат.} = k_2 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot K_2 \cdot const. \quad (23)$$

При зростанні σ -констант k_2, K_2 – малі і ростуть, K_{11} – велика і падає, K_{10} має середнє значення, а $k_{кат.}$ (рівняння 23) збільшується відносно швидко в міру переходу до слабких електронодонорів Х, що також близько до експериментальної кривої (рис. 2, крива А).

Якщо Х – сильний електроноакцептор, то K_8, K_9 мають відносно високе значення, імідної форми НОБіХ багато (рис. 5а, крива 3). Тоді можна припустити, що

$$K_8 \cdot K_9 \cdot [ХБа]_t + K_8 \gg K_7 \cdot [ХБа]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [ХБК]_t \cdot [ХБа]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [ХБК]_t \cdot [Ан]_t \cdot [ХБа]_t + 1; K_9 \cdot [ХБа]_t, K_8 \gg 1;$$

і з урахуванням рівняння (22)

$$K_7 \cdot [PBBT]_t \cdot [ХБа]_t = \frac{K_7 \cdot [ХБа]_t \cdot [PBBT]_0 \cdot K_1}{(1 + K_9 \cdot [ХБа]_t) \cdot (K_1 + K_4 \cdot 0.5)} = \frac{K_7 \cdot K_1 \cdot [PBBT]_0}{K_9 \cdot (K_1 + K_4 \cdot 0.5)}$$

швидко зростає при переході до слабких електроноакцепторів Х (рис. 5а, крива 9).

$$W_{кат.} = \frac{k_2 \cdot K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot K_1 \cdot [Ан]_t \cdot [ХБК]_t \cdot [PBBT]_0}{K_9 \cdot (K_1 + K_4 \cdot 0.5)} =$$

$$= k_{кат.} \cdot [ХБК]_t \cdot [Ан]_t, \text{ де}$$

$$k_{кат.} = \frac{k_2 \cdot K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot K_1}{K_9 \cdot (K_1 + K_4 \cdot 0.5)}. \quad (24)$$

При зменшенні σ -констант k_2, K_1, K_4, K_9 є великими, але падають; K_{11} – мала і зростає; K_7, K_{10} мають середнє значення; $k_{\text{кат.}}$ (рівняння 24) може швидко зменшуватися в міру переходу до слабких електроноакцепторних X, оскільки в чисельнику є добуток двох великих констант на три середніх, а в

знаменнику є добуток однієї великої константи на одну середню, що також близько до експериментальної кривої (рис. 2, крива А).

Для $X = 2\text{-NO}_2$ і $2,3\text{-C}_4\text{H}_4$, з урахуванням виразу $[PBBT]_0$ за рівнянням (15), а $[PBBT]_t$ за рівнянням (22),

$$K_7 \cdot [PBBT]_t \cdot [XBa]_t = \frac{(1 + K_8) \cdot 0.02 \cdot (1 + K_1 \cdot 0.41) \cdot K_7 \cdot [XBa]_t}{(1 + K_8 + K_8 \cdot K_9 \cdot [XBa]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [XBK]_t \cdot [XBa]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [XBK]_t \cdot [An]_t \cdot [XBa]_t + K_7 \cdot [XBa]_t \cdot K_{41})}$$

$k_{\text{кат.}}$ матиме відносно низьке значення, яке відповідає кривій А рис. 2:

$$k_{\text{кат.}} = \frac{k_2 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot (1 + K_8) \cdot 0.02 \cdot (1 + K_1 \cdot 0.41) \cdot K_7 \cdot [XBa]_t}{(1 + K_8 + K_8 \cdot K_9 \cdot [XBa]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot [XBK]_t \cdot [XBa]_t + K_7 \cdot K_{10} \cdot K_{11} \cdot [XBK]_t \cdot [An]_t \cdot [XBa]_t + K_7 \cdot [XBa]_t \cdot K_{41})}$$

З урахуванням отриманих закономірностей цікаво розглянути вплив X у ХБК, що мають низьку реакційну здатність, яка не відповідає очікуваній, виходячи зі значень σ_x -констант.

У роботі [6] розглянуто можливі причини відсутності реакційної здатності у 3- і 4-оксибензойних кислот при каталізі РВТ їхньої взаємодії з аніліном за рахунок перенесення електронів з ароматично пов'язаної оксигрупи на атом титану, що супроводжується зниженням ефективного заряду останнього. Таке перенесення опосередковано підтверджено отриманням комплексів 3- і 4-оксибензойних кислот із РВТ по ароматичній оксигрупі, що мають помаранчево-червоне забарвлення.

Із метою доведення можливого утворення подібних комплексів вивчено забарвлення орто-ксилольних розчинів різних ХБК із РВТ. Встановлено, що саліцилова кислота також утворює з РВТ помаранчево-червоні

розчини, з яких випадає червоний осад. Для інших ХБК ($X = 2\text{-NH}_2\text{-4-CF}_3$, 2-I , 2-OCH_3 , 2-CH_3) кінцеві розчини мають жовтий або світло-жовтий колір. Мабуть, ортозаміщені оксибензойні кислоти у досліджуваній реакції (1) також утворюють із РВТ комплекси по ароматично зв'язаній оксигрупі, що призводить до зниженої активності електрофільного центру каталізу. Квантово-хімічні розрахунки показали [27], що всі три ізомери оксибензойних кислот утворюють бідентатні хелатні комплекси по карбоксильній та оксигрупі з TiF_4 , що не виключає утворення подібних комплексів і з РВТ.

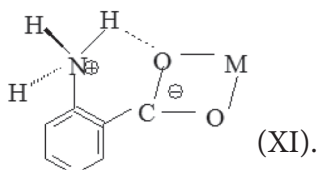
Цікаво відзначити, що незважаючи на те, що саліцилова кислота може утворювати найміцніший хелат [27], її інгібуючий ефект у реакції бензойної кислоти з аніліном є відносно найнижчим серед ізомерних оксибензойних кислот [3]. Кислотність останніх в бензолі, згідно даних [8], зменшується в ряду:

Замісник X	2-OH	3-OH	4-OH
$\lg K_{ac.}$	7.45	> 5.35	> 4.94.

Не виключено, що 3- і 4-оксибензойні кислоти менше взаємодіють з аніліном (рівняння 9), швидше зв'язуються з РВТ і, відповідно, виявляють сильніше інгібуючий ефект, включаючи можливе утворення хелатних комплексів [27].

З урахуванням хелатування можна пояснити і високу селективність у реакції з аніліном 2-амінобензойної кислоти порівняно з 3- і 4-амінобензойними кислотами.

Квантово-хімічні розрахунки показали [28], що координація антранілової кислоти з кислотами Льюїса на основі різних солей алюмінію і берилію (М) призводить до отримання комплексу (XI) із цвіттер-структурою, в якій відбувається повне перенесення протона від карбоксильної групи до аміногрупи, в результаті чого реакційна здатність останньої істотно знижується:



Не виключено подібний вплив на антранілову кислоту і РВТ, що призводить до підвищення селективності утворення антраніланілідів і зниження кількості домішкових поліамідів, що утворюються.

ВИСНОВКИ. Таким чином дослідження реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується полібутоксититанатами, доповнило раніше запропонований механізм каталізу, виведений на основі вивчення в порівнянних умовах реакцій бензойної кислоти із заміщеними анілінами і мета- і паразаміщених бензойних кислот з аніліном.

Ортозаміщені бензойні кислоти, їхні аніліди і відповідні ортозаміщені бензоатні ліганди в полібутоксититанатах здатні утворювати низку хелатних комплексів з участю атомів титану і атомів водню аміногрупи аніліну, що згладжує вплив замісників на окремих стадіях каталітичного процесу і призводить, у більшості випадків, до збільшення швидкості реакції порівняно з такою для мета- і паразаміщених бензойних кислот. Такі складні закономірності каталізу відображає форма гамметівської кривої кореляції констант швидкості другого порядку одним відрізком прямої з $\rho = 1.93$. З цієї залежності випадають 1-нафтоїна і 2-нітробензойна кислоти, які мають відносно низьку реакційну здатність. Заміщені бензоати цих кислот здатні створювати найбільші стеричні перешкоди для можливої координації вихідних речовин з активними центрами каталізаторів типу кластерів, що містять титан і утворюються *in situ*.

Для 2-нітробензойної кислоти не виключено додаткове пригнічення кислотного каталізу за рахунок імідної форми 2-нітробензанілідів, що утворилася у великій кількості, порівняно з реакцією інших ортозаміщених бензойних кислот.

Практичний синтез ортозаміщених бензанілідів реакцією ортозаміщених бензойних кислот з аніліном можна проводити успішно в повітряній атмосфері.



Автор статті висловлює подяку спонсору – приватній науково-виробничій комерційній фірмі (ПНКФ) «Техносервіс», за допомогу у написанні роботи і проведенні аналізів (користування архівом, журнальним фондом, парком приладів, надання інших матеріалів).

INFLUENCE OF SUBSTITUTES ON THE RATE OF THE REACTION OF ORTHOSUBSTITUTED BENZOIC ACIDS WITH ANILINE, CATALYZED BY POLYBUTOXYTITANATES**L. Ya. Shteinberg**

*The Scientific-technical institution «Institute of chemical technology and industrial ecology», Sq. of Chemists, 3, city Rubezhnoye, Luhansk region, 93010, Ukraine
e-mail: leon.shteynberg@gmail.com*

The polybutoxytitanates catalysis of aniline acylation by orthosubstituted benzoic acids leads to the production of substituted benzanilides. Catalytic rate constants of the second order reaction (the first with respect to aniline and ortho-substituted benzoic acid; boiling *ortho*-xylene, 145°C) correlate well according to the Hammett and Bronsted equations with straight line segments with $\rho=1.93$ and $\alpha=0.66$, in contrast to the reaction of aniline with meta- and parasubstituted benzoic acids and substituted anilines with benzoic acid. This dependence drops out 2-nitrobenzoic and 1-naphthoic acids, which have relatively low reactivity and the greatest steric hindrances both for nucleophilic attack by aniline and for possible coordination with catalytically active centers of the corresponding ortho-substituted titanium polybutoxybenzoates formed in situ.

Based on these data, the previously proposed mechanism of bifunctional catalysis due to titanium polybutoxybenzoates and their complexes with meta- and parasubstituted benzanilides was supplemented by the possibility of the steric inhibition of reaction by the most bulky substituents and chelate structures

formation of orthosubstituted benzoic acids and their anilides with individual titanium atoms of the catalyst, as well as the simultaneous H-bonding of the amino group hydrogen atoms of aniline, which leads to its activation to a nucleophilic attack, with a carbonyl group and an orthopositioned substituent of the orthobenzoate ligand in the coordination sphere of titanium. Taking into account such chelation and steric barriers, as well as inhibition of acid catalysis due to the formation of the imide form of anilides, containing electron-withdrawing substituents, the equations for the rate constants of the catalytic reaction of ortho-substituted benzoic acids with aniline are derived, corresponding to the experimentally obtained Hammett dependence.

Key words: polybutoxytitanates, kinetics, reaction rate constant, ortho-substituted benzoic acids, aniline, substituted benzanilides, Hammett's equation, catalysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leggio A., Bagala J., Belsito E. L., Comandù 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. P. 87–98.
2. Lundberg H. Group (IV) metal-catalyzed direct amidation. Synthesis and mechanistic considerations. Stockholm University, Department of Organic Chemistry, 2015.
3. 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.
4. Кондратов С. А., Штейнберг Л. Я., Шейн С. М. Каталитический синтез анилида 2,3-оксинафтойной кислоты // Там же, 1993. **29**. № 9. С. 1914–1915.
 5. Штейнберг Л. Я. Влияние заместителей на скорость реакции замещённых анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами // Укр. хим. журн., 2020. **86**. № 1. С. 3–23.
 6. Штейнберг Л. Я. Влияние заместителей на скорость реакции мета- и паразащённых бензойных кислот с анилином, катализируемой полибутоксититанатами // Там же, 2020. **86**. № 6. С. 3–25.
 7. Штейнберг Л. Я. Катализ в реакциях ацилирования ариламинов ароматическими карбоновыми кислотами. Дисс. канд. хим. наук. Москва, 1988.
 8. 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. P. 569–592.
 9. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. – Л.: Химия, 1964.
 10. 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.
 11. Pat. US 3098095. Process for resolving aromatic polycarboxylic acids capable of forming intramolecular anhydrides // Knobloch J. O., Shepard J. W., Liao H. P. 1963.
 12. Садовников А. И. Закономерности амидообразования с участием ангидридов карбоновых кислот и ароматических аминов // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2007. **50**. № 5. С. 3–16.
 13. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие для вузов. Москва: Химия, 1985.
 14. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во ростовского ун-та, 1966.
 15. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Ленинград: Химия, 1977.
 16. Davis M. M. Acid-base behavior in aprotic organic solvents // National Bureau of standards. Washington, 1968.
 17. Legge G. M. Sc. Kinetics and mechanism of the esterification of carboxylic acids catalysed by titanium compounds // Dis. Dr. of philosophy. The University of Hull, 1980.
 18. Gandhi V. G., Mishra M. K., Rao M. S., Kumar A., Joshi P. A., Shah D. O. Comparative study on nano-crystalline titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of aromatic carboxylic acids in aqueous medium // J. Industrial and Engineering Chemistry, 2011. **17**. № 2. P. 331–339.
 19. Бендер М., Бергерон Р., Комияма М. Биорганическая химия ферментативного катализа. Москва: Мир, 1987.
 20. Hong K., Bak W., Chun H. Robust molecular crystals of titanium(IV)-oxo-carboxylate clusters showing water stability and CO₂ sorption capability // Inorg. Chem., 2014. **53**. № 14. P. 7288–7293.
 21. Li N., Matthews P.D., Luob H.-K., Wright D. S. Novel properties and potential applications of functional ligand-modified polyoxotitanate cages // Chem. Commun., 2016. **52**. P.11180–11190.

22. Sen Gupta S.K., Mishra S., Rani V.R., Arvind U. General acid catalysis in benzoic acid–crystal violet carbinol base reactions in toluene // *International J. of Chemical kinetics*, 2012. № 8. P. 570–576. DOI 10.1002/kin.20628.
23. Hansch C., Leo A. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. New York: Wiley-Interscience, 1979.
24. Science of synthesis: Houben-Weyl methods of molecular transformations. Thieme Chemistry, 2007. **31a**.
25. Böhm S., Fiedler P., Exner O. Analysis of the ortho effect: acidity of 2-substituted benzoic acids // *New J. of Chemistry*, 2004. 28. P. 67–74.
<https://pubs.rsc.org/en/content/article-html/2004/nj/b305986c>
26. Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. Москва: Мир, 1985.
27. Iman A., Zahia Z. Theoretical study of some structures of titanium (IV) complexes derived from 2-, 3- and 4-hydroxylbenzoic acids // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2018. **32**. № 3. P. 571–577.
<https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v32i3.15>
28. Irshaidat T. Modulating the electronic structure of amino acids: interaction of model Lewis acids with anthranilic acid // *Quím. Nova*, 2014. **37**. № 9. P. 1446–1452. ISSN 0100-4042.
2. Lundberg H. Group (IV) metal-catalyzed direct amidation. Synthesis and mechanistic considerations. Stockholm University, Department of Organic Chemistry. 2015.
3. 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.
4. Kondratov S.A., Shteinberg L.Ya., Shein S.M. Catalytic synthesis of anilide of 2,3-hydroxynaphthoic acid. *Ibid.* 1993. **29**(9): 1914.
5. 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.
6. Shteinberg L.Ya. The effect of substituents on the reaction rate of meta- and parasubstituted benzoic acids with aniline, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ibid.* 2020. **86**(6): 3.
7. Shteinberg L.Ya. Catalysis in the acylation of arylamines by aromatic carboxylic acids. *Dis. cand. chemical sciences*. Moscow. 1988.
8. 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.
9. Albert A., Serjeant E. Acid and base ionization constants. (M. – L.: Khimiya, 1964). [in Russian].
10. 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.
11. Pat. US 3098095. Process for resolving aromatic polycarboxylic acids capable of for-

REFERENCES

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 TiCl₄. *Chem. Cent. J.* 2017. **11**(1): 87.

- ming intramolecular anhydrides // Knobloch J.O., Shepard J.W., Liao H.P. 1963.
12. Sadovnikov A.I. Regularities of amide formation with the participation of carboxylic acid anhydrides and aromatic amines. *Izv. vuzov. Khimiya i khim. teshnologiya*. 2007. **50**(5): 3.
 13. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Chemical kinetics and catalysis. Training for universities. (Moscow: Khimiya, 1985). [in Russian].
 14. Zhdanov Yu.A., Minkin V.I. Correlation analysis in organic chemistry. (Rostov: Publishing house of Rostov University, 1966). [in Russian].
 15. Palm V.A. Fundamentals of the quantitative theory of organic reactions. (Lenin-grad: Khimiya, 1977). [in Russian].
 16. Davis M.M. Acid-base behavior in aprotic organic solvents. *National Bureau of standards*. Washington. 1968.
 17. Legge G.M.Sc. Kinetics and mechanism of the esterification of carboxylic acids catalysed by titanium compounds. *Dis. Dr. of philosophy*. the University of Hull. 1980.
 18. Gandhi V.G., Mishra M.K., Rao M.S., Kumar A., Joshi P.A., Shah D.O. Comparative study on nano-crystalline titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of aromatic carboxylic acids in aqueous medium. *J. Industrial and Engineering Chemistry*. 2011. **17**(2): 331.
 19. Bender M., Bergeron R., Komiyama M. Bioorganic chemistry of enzymatic catalysis. (M.: Mir, 1987). [in Russian].
 20. Hong K., Bak W., Chun H. Robust molecular crystals of titanium(IV)-oxo-carboxylate clusters showing water stability and CO₂ sorption capability. *Inorg. Chem*. 2014. **53**(14): 7288.
 21. Li N., Matthews P.D., Luob H.-K., Wright D.S. Novel properties and potential applications of functional ligand-modified polyoxotitanate cages. *Chem. Commun*. 2016. **52**: 11180.
 22. Sen Gupta S.K., Mishra S., Rani V.R., Arvind U. General acid catalysis in benzoic acid–crystal violet carbinol base reactions in toluene. *International J. of Chemical Kinetics*. 2012. **8**: 570.
DOI 10.1002/kin.20628.
 23. Hansch C., Leo A. Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology. – New York: Wiley-Interscience, 1979.
 24. Science of synthesis: Houben-Weyl. Methods of molecular transformations. 2007. 31a.
 25. Böhm S., Fiedler P., Exner O. Analysis of the ortho effect: acidity of 2-substituted benzoic acids. *New J. of Chemistry*. 2004. **28**: 67.
<https://pubs.rsc.org/en/content/article-html/2004/nj/b305986c>
 26. Shmid R., Sapunov V.N. Non-formal kinetics. In search of ways of chemical reactions. (Moscow: Mir, 1985). [in Russian].
 27. Iman A., Zahia Z. Theoretical study of some structures of titanium (IV) complexes derived from 2-, 3- and 4-hydroxyl-benzoic acids. *Bull. Chem. Soc. Ethiop*. 2018. **32**(3): 571.
<https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v32i3.15>
 28. Irshaidat T. Modulating the electronic structure of amino acids: interaction of model Lewis acids with anthranilic acid. *Quím. Nova*. 2014. **37**(9): 1446.
ISSN 0100-4042.

Стаття надійшла 12.04.2021

NOVEL NON-AQUEOUS ELECTROLYTES BASED ON COORDINATION BORON COMPOUNDS

V. A. Diamant

Vernadsky Institute of General & Inorganic Chemistry NAS Ukraine, 32/34, Akad. Palladin Avenue, 03680 Kyiv, Ukraine

Email: carbon.h.4@gmail.com

There view provides a classification of electrolytes for modern chemical power sources, supercapacitors, sodium and lithium-ion batteries depending on changes in the physicochemical properties of salts and the products of their interaction with the solvent. A comparative analysis of physicochemical properties of salts depending on the structure of the cation and anion, and the influence of these properties on the properties of final solutions of electrolytes on the example of different classes of ionic liquids and chelatoborates of alkali metals and ammonium was conducted. Emphasis is placed on the physicochemical properties of solutions of the most promising chelatoborate salts for use in lithium and sodium-ion batteries, supercapacitors, and electrolytic capacitors, and it is shown that bis(oxalato)borates and bis(salicylato)borates occupy borates in terms of electrical conductivity, solubility, and potential range of electrochemical stability.

Key words: salt, cation, anion, solvent, ionic liquids, coordination compounds of boron, electrolytes for electrochemical energy storages.

INTRODUCTION. The development of modern chemical power sources, such as supercapacitors, sodium and lithium-ion batteries, requires electrolyte systems based on non-aqueous solutions and ionic liquids (molten salts at room temperature). The research of electrolytes and the theory of their structure has been the subject of the scientists' attention during the last two centuries [1] due to the transport of substances to the redox reaction site and participation in the formation of a double electrical layer at the electrode-electrolyte boundary. An important class of salt compounds whose solutions have been used

as electrolytes is bis(chelato)borates. Such salts as bis(oxalato)borates and bis(salicylato)borates occupy the main place among all known bis(chelato)borates in terms of electrical conductivity, solubility, and the range of electrochemical stability potentials. Mixed salts with two different chelate ligands typically combine the best characteristics of the corresponding monochelate compounds, and the methods for their preparation and purification are much more numerous compared to monochelate compounds [2–5]. However, the transport functions of these salts depend on the structure and composition of electrolytes, forming

their physical and chemical features [6]. To establish the factors that have the most impact on the properties and prospects for the use of such salts, it is necessary to consider and summarize the impact of different organic cations, boron content, anion interaction with protic and aprotic solvents, and changes in the properties of the electrolyte due to the ability for the coordination of the salt to solvents.

THE EFFECT OF SOLVENTS ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF LIQUID ELECTROLYTES

The modern classification concepts of non-aqueous electrolytes based on the level of their dissociation (strong and weak) became obvious when a profound research of ion processes in non-aqueous solvents began (P. Valden, Ch. Kraus, P. Fuoss, N. A. Izmailov) [1]. Indeed, it turns out that a lot of electrolytes being able to dissociate fully in water (hydrogen chloride, nitrogen and perchloric acid, and many other salts) are weak in nonaqueous solvents, where they act according to the law of mass action. It became clear that the strength of the electrolyte (the ability to dissociate into ions) is not its permanent property, but is also determined by the solvent nature. The more rational novel method divides electrolytes into real electrolytes (ionophores) and pseudo-electrolytes (ionogens). The ionophores are compounds existing already in the ion form while being in a condensate state. To put it in other words, they are inorganic salts (NaCl , K_2SO_4) as well as organic salts ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pic}$). On the opposite, the ionogens form ions only while contacting with a solvent. The ionogens include, for example, vinegar acid, benzoic acid, hydrogen chloride, and others [1]. Thus, a solvent is an integral part of an electrolyte, and its chemical and physical

properties influence greatly the further changes in its electrolyte system properties. Nowadays, there are several solvent classifications. First, the solvents are grouped according to their composition [3]:

Molecular fluids (molecular combinations which have covalent bonds only):

- ionic fluids (molten salts, ionic bonds only);
- atomic fluids (fusible metals, they have metallic bonds).

Second, based on their physical properties [3]:

- low-temperature boiling (under 100°C);
- high-temperature boiling (over 150°C);
- medium-temperature boiling (over 100°C , but less than 150°C).

Also, the solvents are classified as polar protic (aqueous) and non-polar aprotic (nonaqueous). Consequently, there are four different types: protic polar and protic weak polar, aprotic polar, and aprotic non-polar solvents [7, 8].

Considerable attention has been devoted during the last decades to the studies of ionic fluids. They are divided into protic, aprotic and zwitterionic fluids (where anion and cation are in the same molecule) [9]. The aprotic ionic fluids are the most promising for the use in chemical power sources thanks to low vapor pressure over the solvent [10, 11, 12], broad fluid state region, a wide range of electrochemical stability working potentials, low melting point, moderate conductivity, ($0.1\text{--}18\text{ mS/cm}^2$) [13], hydrophobic nature and resistance to inflammation [9, 14]. The flaws of ionic fluids include high viscosity [13] and surface tension, which lead to low cohesion with the electrodes. Thanks to their remarkable features, the ionic fluids are used more and more widely. For example, they are used in nuclear power as liquid nuclear fuel

carriers [11], as initiators in polymerization reactions [12], as compounds of electrolytes for supercapacitors [9, 11–16], and lithium-ion batteries [13]. According to this classification, the bis(chelato)borates have many features of ionic fluids. But till today, the impact of cations and anions of such salts to change the properties of electrolytes hasn't good background.

ORGANIC CATION IMPACT

There exist two tendencies in the theoretical views of cation's role in electrolyte: (1) the main transport function as a current carrier [1, 6], (2) agent of salt-solvent systems [15]. In the transport of current as charge carrier, inorganic cations such as lithium, potassium,

and sodium cations usually take part [15]. Organic cations, as part of ionic liquids, have more complex functions due to bigger sizes and low mobility. Such properties change the mechanism of charge transfer, which strongly depends on the solvent nature [16, 17].

The most renowned agents of this class of compounds are different salts of replaced imidazolium and pyrrolidinium cations and the salts of tetraalkylammonium cation [13]. The alternative studies are targeting the other cations: Trialkylsulphonium, tetraalkylphosphonium, alkylpyridinium, N-alkyltiosolinium, N, N-dialkyltriazolinium, N, N-dialkyloxazolinium and N, N-dialkylpyrazolinium (Figure 1).

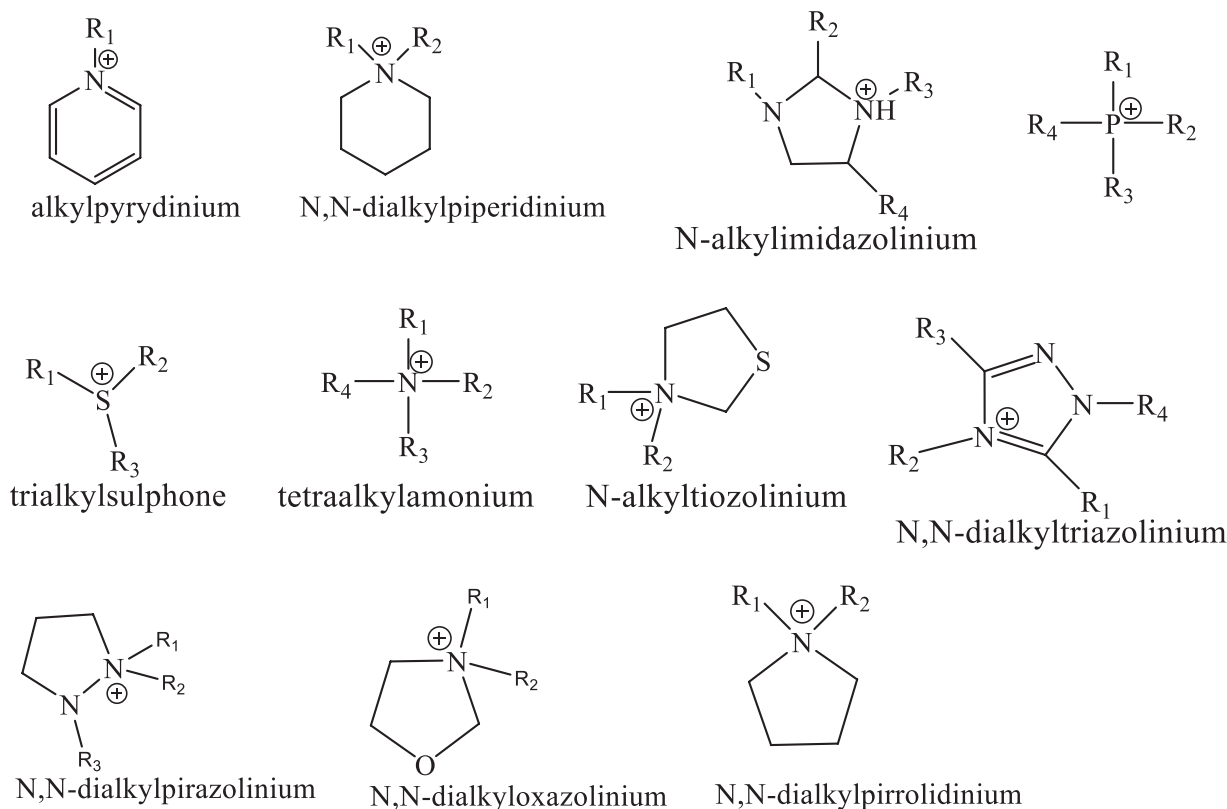


Figure 1 – The organic cations' composition of trialkylsulphonium, tetraalkylphosphonium, tetraalkylammonium, N-alkylimidazolinium, alkylpyridinium, N-alkylthiazolinium, N, N-dialkyltriazolinium, N, N-dialkyloxazolinium and N, N-dialkylpyrazolinium, N, N-dialkylpiperidinium, N, N-dialkylpyrrolidinium.

It was found that for such solvents as DMSO, propylene carbonate, and other aprotic dipolar solvents in the case of lithium salts and organic cations, the electrolyte has a specific structure, which does not depend on dissociation level. [18–22]. Ions in solution form supramolecular structures – ion pairs separated by a solvent and contact ion pairs, which exist in a certain equilibrium depending on the concentration [18–22]. If the transport properties of alkali metal cations depend on their solvation energy with solvents, then in the case of an organic cation, since it is practically not solvated, it affects the properties of the solution more due to size, symmetry, and charge distribution.

ORGANIC ANION IMPACT

In the salts of novel electrolytes, the most well-known anions are ClO_4^- , PF_6^- and BF_4^- or organic ions: trifluoroalkyl sulfates, trifluoromethanesulfonimide and trifluoromethanesulfonamethanides, and more recently bis(chelato)borate and tris (chelated complex) phosphates [23–30]. Decreasing the symmetry of the anion, increasing its size, introducing functional groups, and changing the ratio of the anion radius to the cation radius directly affect the melting temperature and solubility of the salt as in the case of the cation. Therefore, the structure of the salt anion, as well as the interaction with the solvent, affect the structure of the solution and its transport properties no less than the structure of the cation [31–33].

However, charge transport can occur due to a cation and an anion. This can be determined experimentally by measuring the transfer numbers and comparing them. According to the classical theories of electrolytic dissoci-

ation, it is believed that inorganic anions are hardly solvated, while large organic anions do not obey classical laws and can form together with solvents structures similar to polymers and solvate complexes. For ionic liquids in the formation of polymer structures or in the formation of zwitterion, the characteristic Grotthuss (relay) mechanism of charge transport with the formation of free volume is realized [34–35]. The presence of apseudopolymer structure in the salt-solvent system changes the transport function of electrolytes due to a change in dielectric properties and conductivity [36–40].

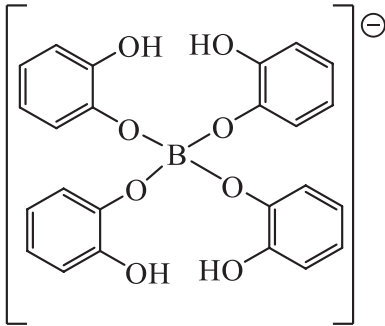
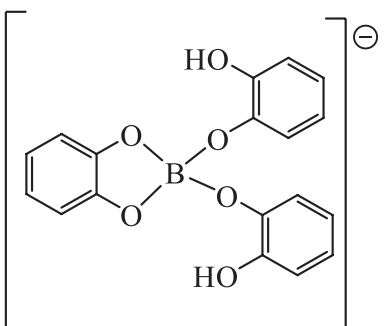
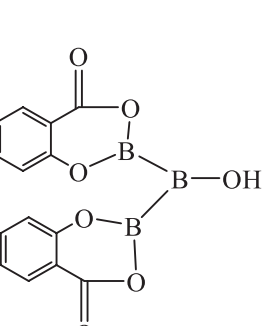
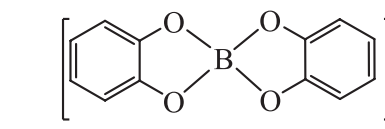
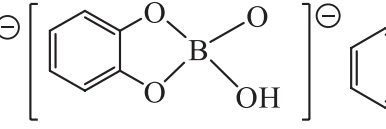
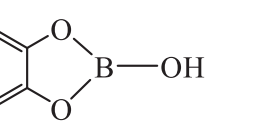
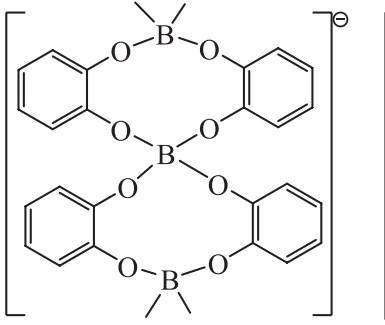
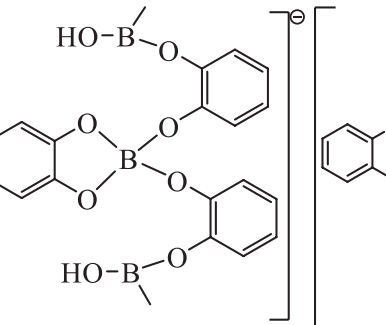
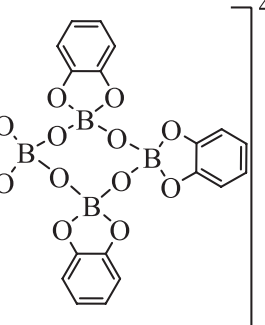
Therefore, to account for the impact of the anion on the properties of the electrolyte, it is necessary to take into account the size and steric properties of the anion, the nature of the solvent, and the peculiarities of its interaction with the anion. In this case, the most interesting are the complex compounds of boron with bidentate ligands.

COORDINATION COMPOUNDS OF BORON

The literature confirms that despite the possibility of the boron coordination number of 3 or 4, bidentate ligands add to the coordination diversity and even to the formation of coordination polymers (table 1). Thus, the boron compounds have predisposition to polymerization while the coordination number of 4 is available. This must influence the electrochemical and physical properties of the electrolyte systems based on them. Therefore, the synthesis method has an important role to play. The solvents or neutral molecules also can coordinate in the outer sphere, e.g. $\text{H}[\text{B}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4] \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [41].

Table 1

The composition and properties of the complex boron compounds

Type of a complex		
		
		
The ability to polymerize		
		

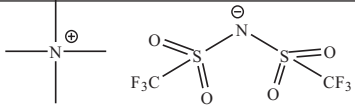
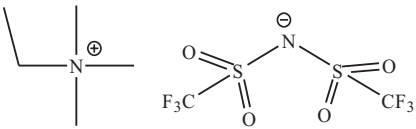
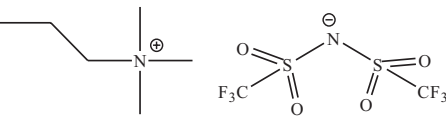
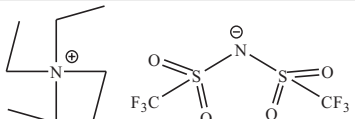
INFLUENCE OF THE ELECTROLYTE SALT COMPOSITION ON THE MELTING TEMPERATURE

One of the most important properties of an aprotic ionic liquid is its melting point. The analysis of the effect of steric and other factors on the melting temperature of tetraalkylammonium salts has identified the main traits influencing the melting temperature: cation (R_C) and anion (R_A) radius, cation symmetry and the ratio

of salt anion radius to cation radius [9, 31, 32].

1. The decrease in cation symmetry significantly influences the energy lattice and lowers even more the melting point (table 2). While the cation size grows at a stable charge, the melting temperature of tetraalkylammonium salt drops because of a decrease in cation polarization power and Coulomb power. The lattice energy decreases respectively.

Table 2
Influence of cation symmetry on
the melting temperature [33]

of tetraalkylammonium salt	$T_{\text{melt.}}, \text{K}$
	403
	378
	295.15
	383.15

2. Decrease in the melting temperature of the tetraalkylammonium salt while the R_A/R_K ratio increases (Figure 2).
3. The introduction of functional groups into the tetraalkylammonium cation also helps to significantly decrease the melting point of tetraalkylammonium salts (Table 3). When both the cation and anion are of a big size, but $R_A/R_K = 1$, the melting point will increase. Thus, the conditions needed for tetraalkylammonium salts to decrease their melting temperature can be noted as:

$$R_A/R_C < 1 < R_A/R_K$$

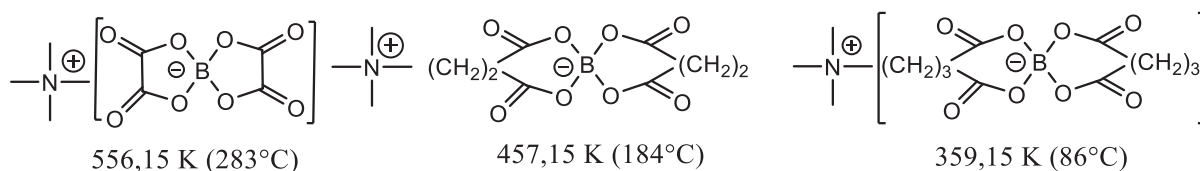
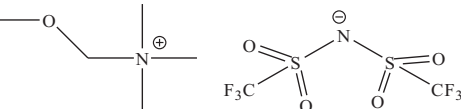
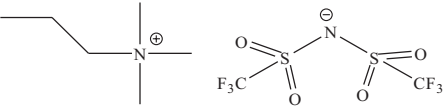


Figure 2 – The effect of tetraalkylammonium salt's melting temperature with increase of R_A/R_K ratio.

Table 3
The change of the melting point with
the introduction of functional groups into
tetraalkylammonium cation [33]

tetraalkylammonium salt	$T_{\text{melt.}}, \text{K}$
	277.65
	295.15

With increase in molecular weight, the radius ratio, radical branching or cation composition asymmetry lose their effect.

4. The reduction in anion symmetry has less impact on melting properties, its effect is significant on the tetraalkylammonium salt melting point.

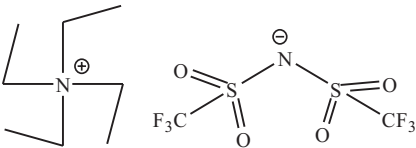
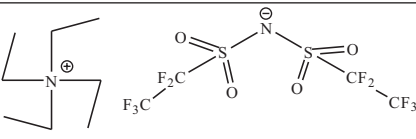
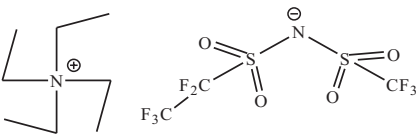
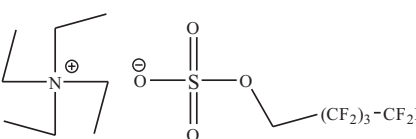
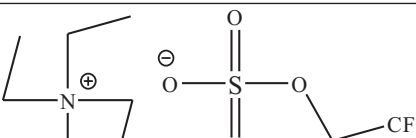
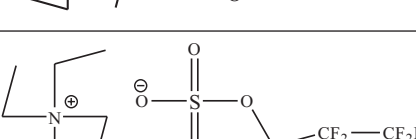
Table 4 illustrates a melting point decrease with increasing size of the anion and with reduction in its symmetry. With increase in molecular weight, the radius ratio, radical branching or cation composition asymmetry lose their effect. For example, the melting temperature of tetraalkylammonium salt with the same anion

decreases when the radical in the tetraalkylammonium cation changes from methyl to octyl, but it starts to increase with the formation of nonyl [11].

The reduction in anion symmetry has less impact on the melting point, but its effect is significant in the case of tetraalkylammonium salts (Table 4).

Table 4

Dependence of the melting temperature on the size of the anion [33]

tetraalkylammonium salt	T_{melt} , K
	383.15
	356.15
	342.15
	260.15
	278.15
	264.15

Thus, the study of the effect of the structure and symmetry of tetramethylammoniumbis(chelato) borate ions on the change of melting temperature is a task that facilitates the prediction of the electrochemical properties of electrolyte systems based on them.

COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERIC ELECTROLYTES

Solid electrolytes are divided according to the structure into crystalline, amorphous (glass) and polymeric ones. In crystalline and amorphous electrolytes, transport occurs due to the cation or anion sublattice. For them, there is a transition temperature in the superionic state (a dramatic change in the ionic conductivity of the cation/anion is recorded) when half the ionic lattice «melts» [1]. The polymeric electrolytes for lithium-ion batteries comprise most often a solution of typical lithium salts: LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, and LiSO_3CF_3 in simple and polyester polymers, for example in polysiloxanes. The use of polymeric electrolytes expands their capabilities in batteries. Table 5 presents the main characteristics of liquid electrolytes (ionic liquids, solutions of salts in non-aqueous solvents) and polymeric electrolytes.

Crystalline and vitreous solid electrolytes have the same advantages for lithium energy sources as polymeric electrolytes, the only problem is posed by their fragility. So far, the conductivity of crystalline and vitreous solid materials is inferior to that of liquid electrolytes and is approximately $10^{-4} - 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at room temperature [45]. Most studies are devoted to lithium orthophosphate Li_3PO_4 , lithium-substituted lanthanum titanate $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{Me}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ (where Me is a cation vacancy). A non-stoichiometric phase $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_3\text{VO}_4$ in $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ is obtained [45].

Table 5
Comparison of liquid and polymeric electrolytes properties when used
in chemical energy sources.

Properties	Fluid electrolytes	Polymer electrolytes
Electro conductivity	High ion conductivity (Et_4NBF_4 in acetonitril 60 mSm/sm [42], typical electrolyte for lithium-ion battery 10 mSm/sm [43])	Low ionic conductivity (10^{-4} - 10^{-7} mS / cm) [44]
Energetic power	Low and medium power	medium and high power
security	Flows due to liquid state or gas is formed	Does not flow
Design / packaging	Solid protective case	Slim, flexible, spatially efficient, can be modeled for blister packaging

No type of electrolyte, liquid, solid or polymeric, has gained a decisive advantage over others. The liquid electrolytes based on concentrated solutions can dry up and form a salt film, which is inconvenient when sealing the elements. Moreover, they require special working conditions such as an extremely low humidity level. In addition, liquid electrolytes based on nonaqueous solutions have an expiration date. Liquid electrolytes are quite expensive and require a heavy case to assure a solid construction of hermetic package. The damage of the case leads to the failure of elements since contact with moisture makes the electrolyte incompatible with its functions. Polymer electrolyte compares favorably with liquid one. It does not require massive housing and is more mechanically stable, but at the same time, it has the same disadvantages as liquid electrolyte when exposed to the humid air. While the solid electrolytes compare favorably with the liquid and some polymeric electrolytes, they are not without their own drawbacks, e.g. low ionic conductivity. Taking this into account, further studies of solvents and temperature factors influence the formation of conductivity type,

and the creation of conditions to increase the ionic conductivity in bis(chelato)borate based electrolyte systems is needed.

THE USE OF MONOVALENT CHELATOBORATE CATIONS IN BATTERIES AND SUPERCAPACITORS

Chelatoborates are highly heat-resistant compared to chelatophosphates LiPF_6 and LiBF_4 .

An important feature of lithium *bis*(oxalato)borate and other lithium *bis*(chelato)borate mixtures is the ability to induce a decomposition reaction in the case of cathode overload; this slows down the voltage growth in the cell. Thanks to this property, the dangerous side reactions of the cathode material with electrolyte components can be prevented or reduced [46].

Borate electrolytes cause the formation of a very thin stable lithium ion conductive layer on the carbon anode of a lithium battery. It is stable at high temperatures and prevents therefore any hazardous reaction between the charged anode and electrode. This layer promotes the use of mangan spinel as a cathode material [46]. The improvement of the protective layer due to the borate salt has opened

new possibilities of electrolyte formation. For example, this allowed us to avoid inconvenient -to- use ethylene carbonate and to use propylene carbonate instead. In addition, it allows to renounce the use of 1,3-dioxolane-2-on-compounds and to use gamma lactones such as gamma-butyrolactone [46] instead.

The review of the recently investigated cheloborate salts [2–5, 47–56] permits us to make conclusions. Table 6 sums up the main characteristics of cheloborates and chelatophosphate complexes of lithium salts, such as thermal stability, maximum solubility, electrical conductivity and electrochemical stability. The lithium cheloborates formed by phenolic ligands have insufficient electrochemical stability and medium electrical conductivity [3, 4, 5, 52, 54], and

this problem remains even after phenolic ligands have been flourinated[3, 5, 48, 53]. The electrochemical stability of chelatophosphates is, despite their good conductivity, below 4 V [49, 50]. Moreover, their synthesis is complicated and requires special conditions. The best results can be obtained on chelates with ligands containing a carboxyl group [47, 2, 5, 55, 56]. Lactate, malonate and croconatoborates have insufficient solubility in aprotic dipolar solvents and electrical conductivity despite their electrochemical stability of about 5 V. Therefore, *bis(oxalato)borate* and *lithium bis(salicylato)borate* remain the most promising. The electrical conductivity and electrochemical stability in dipolar aprotic solvents in both of them is comparable to lithium hexafluorophosphate [47, 5].

Table 6

Physicochemical properties of chelato borates and lithium chelato phosphates

Notation keys	t, °C	S, mol dm ⁻³	σ , mScm ⁻¹	Electrochemical stability, V	Lit. Source
LBCB	250	0,14(EC+DME)	2,40(EC+DME)	5,5(PC)	[47]
LCSB	328	0.16(EC+DME)	2.89(EC +DME)	5.0(PC)	[47]
LiBSB	350	1.41(EC+DME)	5.08 (EC +DME)	4.3(PC)	[47]
LiLOB		0.93 mol/kg (DME)	6.52(DME)	5.0(GBL)	[2]
LiBLB		0.02 mol/kg(GBL)	0.01(GBL)	>5.0(GBL)	[2]
LBBB	250	0.290(PC+DME)	5.99(PC +DME)	3.6(PC)	[3], [4]
LBDOB	256	0.302(PC +DME)	6.21(PC +DME)	3.7(PC)	[3]
LiBOB	302	0.349(PC +DME)	7.79 (PC +DME)	4.5(PC)	[5]
F3LBBB	256	0.283 (PC +DME)	6.43(PC +DME)	3.7(PC)	[5] [48]
F3LBDOB	262	0.284(PC +DME)	6.55(PC +DME)	4.0(PC)	[3], [48]
LiP(C ₂ O ₄) ₃	150	20%(PC +1,2-DME)	9,7(PC +1,2-DME)	4.0(PC)	[49]
LiTBP	150	0.5(EC +DME)	2.5(EC +DME)	3.7(PC)	[50]; [51]
LBPB	–	–	–	3.95(EC/DMK/PK=4/4/1)	[52]
LiFSB	–	0.42m (EC+DME)	–	4.6(EC/DMK)	[53]
F4LBDOB	270	0,4 m PC		4.0-4.1(*12)(PC)	[5]
LNBDDB	280			3.7(PC)	[5]
LBBDB	270			4.1(PC)	[54]
LiMOB	273	0.5(GBL)	5(GBL)	4.2(PC),	[55]
		0.08(PC)		5(GBL)	[56]

Bis(oxalato)borate has a severe disadvantage: it is able to interact with many different kinds of cathodes, but only when being paired with high-voltage anode materials or lithium anode, which is explained by its (borate) high reduction voltage in the first cycle.

However, the high price of lithium raw materials and limited lithium reserves in the Earth crust hold increasing demand for high current sources. Since lithium is a trace element, and its considerable reserves can be found only in South America, the ever-growing demand can cause speculation and influence the geopolitical situation in the world. A promising

alternative to lithium-ion batteries is actively searched sodium-ion batteries. Sodium is an extremely common element and ten times cheaper [57–61]. Table 7 compares sodium and lithium based systems [57]. It is also worth to mention that metallic lithium melts at 180.5 °C and sodium metal at 97.7 °C. And this fact becomes extremely important when using them as anode materials. The low melting point of sodium limits the usage of sodium anode. The cathode and anode materials used in lithium-ion batteries are similar to those in sodium-ion batteries. However, some differences between them were identified. For example:

Table 7

Comparison of sodium and lithium based systems

category	lithium	Sodium
Cation radius (Å)	0.76	1.06
Atomic density	6.9 g/mol	23 g/mol
Potential limit relative to Li/Li ⁺	-3.04 V	-2.71 V
the cost of the carbonate	3850 Euro/t	115 Euro/t
Metal capacity mA/h	3829	1165
Coordination grid	Octahedron and tetrahedron	Octahedron and prism

solid carbon and glassy carbon can be used as anodes, graphite properties in contrast were shown to be inadequate [57]. FePO₄ is used as cathode material [58–60, 62–65], NaFeO₂ as well as NaCrO₂ [66–70] were resistant in contrast to the lithium analogs [71–73]. NaPF₆ and NaClO₄ solutions in carbonate or Glim solvents [57, 58, 61] can also be used as electrolytes when with an aqueous electrolyte (sodium sulfate solution), NaTi₂(PO₄)₃ and Na₂FePO₄F [74] are used as cathode and anode respectively.

Another important point is the presence of a protective solid ion-conductive film on the

anode, which is formed as a result of destructive interaction with the electrolyte and prevents it from further destruction [61]. This film was observed on the sodium anode when working with a NaPF₆ electrolyte in diglyme and tetralin. This electrolyte was proved to stay stable after being in operation with a sodium anode [61] for 300 cycles. The combination of NaPF₆ with other solvents or other salts with diglyme and tetralin demonstrated significantly worse results. Like lithium systems, bis(chelato)borate sodium salt was tested in non-aqueous solvents [75]. Similar to lithium ion batteries,

they create a protective film on the surface of cathode and anode materials.

However, this class of compounds is very little investigated in terms of solubility and conductivity in non-aqueous solvents. The only fact known is that bis(oxalato)borate and bis(salicylato)sodium borate are well soluble in DMFA and DMSO and very weakly soluble in acetonitrile and carbonate esters, in addition to the electrical conductivity data of these solutions [75], [76]. To determine the potential implication of bis(chelato)sodium borates, more detailed studies on the solubility in ADR and the electrochemical properties of these electrolytes are needed.

Recently, bis(chelato)borates of quaternary ammonium cations have been widely studied [1113, 77, 78, 31, 32, 79, 80]. They have a rather high thermal stability (e.g. $\text{Et}_4\text{NB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \sim 220^\circ\text{C}$) [78], but are inferior to Et_4NBF_4 in electrochemical stability. According to the analyzed literature data, the electrochemical stability of the bis(chelato)borates of quaternary ammonium cations does not correlate well with the cation nature: for example, bis(oxalato)borate, bis(2,2'-bisphenol)borates Et_4N^+ , Me_4N^+ and tetraethylammoniumbis(1,2-ethoxy)borate, 2.5 V [77, 78]; 1-ethyl-3-methyl(oxalato)borate, 2.4 V [79, p. 91]. Moreover, in contrast to Et_4NBF_4 bis(oxalato)borate, tetraalkylammonium cations are recommended, according to the patent [81], as a protective additive to electrolytes for lithium-ion batteries to protect the aluminum current collectors and other metallic parts of the battery structure from corrosion.

In addition, salicyloborates have been successfully tested as electrolytes for aluminum electrolytic capacitors [82], and oxalate-based ionic liquids proved to be radiation resistant and can be used in nuclear engineering [11].

We should mention electrolytes based on lithium trifluoroacetate. CF_3COOLi salt is highly soluble only in water and is practically insoluble in aprotic dipolar solvents (ADS); it is traditionally used to prepare electrolytes in industrial and laboratory lithium power sources [28]. To eliminate these restrictions, this salt was added to polymer electrolytes [83]. Researchers [34, 35] have solved this problem in an original way – by using complexing agents for anions. The complexation of anions is a much more promising factor, as it increases both ion dissociation and lithium mobility. The boron-containing anionic complexing agents made it possible to obtain concentrated up to 1.2 M solutions of CF_3COOLi , $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{Li}$ and even LiF (Fig. 3) [34, 35].

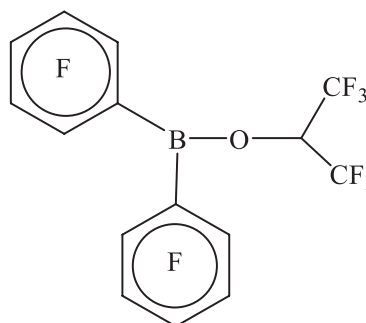
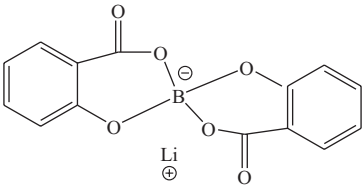
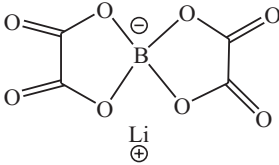
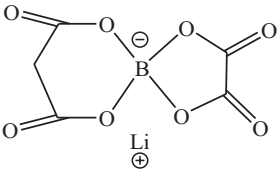
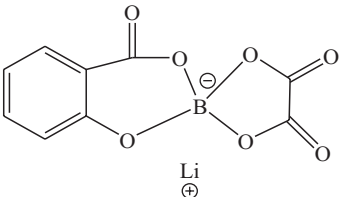


Figure 3 – Boron containing anionic complexing agent [34].

It should be pointed out that the complexing agent is introduced in an amount of 1 M per 1 M of salt. These works are still of considerable scientific interest, given the high chemical and thermal resistance of CF_3COOLi (170°C) [35] and LiF (over 1000°C). The electrochemical stability of multicomponent electrolytes with CF_3COOLi and LiF is also quite high and is about 5 V in EC/DMC. But the process is significantly complicated and becomes unprofitable when the complexing agent is added.

Table 8

Reduction on the first cycle of the lithium bis(oxalate)borate, bis(salicylo, oxalate)borate, bis(salicylo)borate and bis(malonato, salicylo)borate [84].

The salt components of the electrolyte	Recovery potential at the first cycle relative to Li/Li ⁺ , V	The salt components of the electrolyte	Recovery potential at the first cycle relative to Li/Li ⁺ , V
	0.97		1.71
	0.89		1.02 1.60

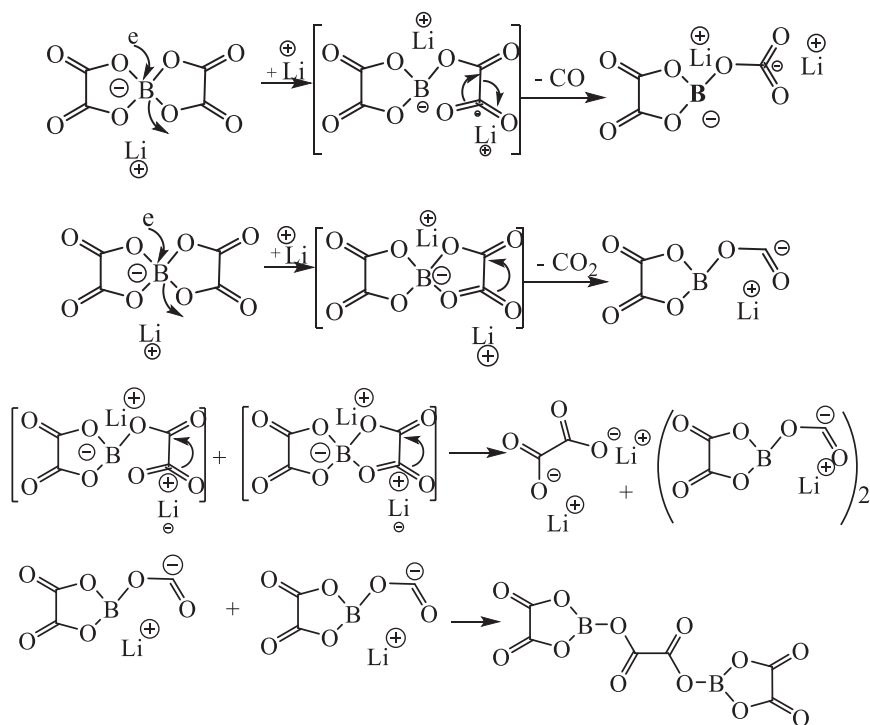


Figure 4 – Diagram of the reduction reaction and the formation of a solid electrolyte film on the electrode surface.

Based on the nature of the ligand in the first cycle, various lithium chelate salts give rise to a reduction peak, which disappears in subsequent cycles (table 8). The peak correlates with salt decomposition, followed by the formation of a protective film with solid electrolyte properties [84], [85], [86]. One of the possible mechanisms of this process is illustrated by the example of well-known lithium bis(oxalato)borate (Fig. 4) [86].

The experiment with the salicylborate ani-

on has shown that the coordination covalent bond in the aromatic nucleus has caused a shift of the reduction peak to higher potentials (table 8). Voltammetry is a sensitive method to detect impurities resulting from the hydrolysis of lithium chelate with water residues. The process has been studied in detail on lithium bis(oxalato)borate by gradually adding additional water to the electrolyte and identifying the hydrolysis products (Fig. 5) additionally, using IR spectroscopy and H^1 -NMR [86].

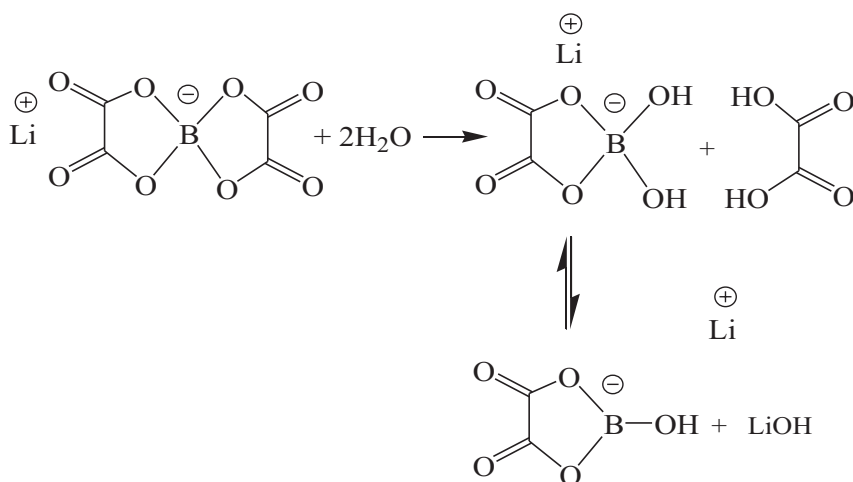


Figure 5 – Scheme of lithium bis(oxalato)borate hydrolysis [86].

Conclusions

The literature analysis has shown that chelate borates with boron-centered complex salicylborate anion are a modern and promising basis for chemical power sources, which include features of ionic fluids and due to changing the nature of cation and anion symmetry, could influence their electrochemical properties. Therefore, the use of other chelate borate ligands in the synthesis of salts with their further use in mixtures with different kinds of solvents is relevant and promising.



The work was done within research projects «Development of electrochemical systems with low overvoltage of cathode and anode processes and highly economical electrolyzers for obtaining high purity hydrogen», № State Registration 0110U001650 (2012–2014) and «Synthesis and physicochemical properties of inorganic electrocatalyst systems based on modified tungsten carbide metals Ib (Cu, Ag), IVb (Ti, Zr, Hf) and Vb (V, Nb, Ta) subgroups, for alternative electrochemical energy », № State Registration 0110U001650 (2015–2017).

**НОВІ НЕВОДНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ НА ОСНОВІ
КОРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК БОРУ****Діамант В. А.**

*Інститут загальної та неорганічної хімії
імені В. І. Вернадського НАН України, просп.
Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03680, Україна
email: carbon.h.4@gmail.com*

В огляді наведено класифікацію електролітів для сучасних хімічних джерел струму, суперконденсаторів, натрій- та літій-іонних акумуляторів залежно від зміни фізико-хімічних властивостей солей та продуктів їхньої взаємодії з розчинником. Проведено порівняльний аналіз фізико-хімічних властивостей солей залежно від будови катіону та аніону та вплив цих властивостей на властивості кінцевих розчинів електролітів на прикладі різних класів йонних рідин та хелатоборатів лужних металів та амонію. Проаналізовано залежність фізико-хімічних властивостей електролітів (розчинність, електропровідність розчинів та діапазон потенціалів електрохімічної стійкості) від природи хелатного ліганду, електродонорних та електроакцепторних замісників у складі біс(хелато)боратного аніона. Проведено співставлення електропровідності розчинів солей та діапазонів потенціалів електрохімічної стійкості відповідних електролітів, що містять інші аніони і які довгий час використовували в хімічних джерелах струму. Зазначено переваги та недоліки використання рідких електролітів порівняно з твердими та по-

лімерними електролітами з точки зору подібності їхніх структур. Показано, що природа хелатного ліганду, електродонорних та електроакцепторних замісників у складі біс(хелато)боратного аніона є важливим фактором регулювання взаємодії з апротонними дипольними розчинниками. Змішані солі із двома різними хелатними лігандами, як правило, об'єднують найкращі характеристики відповідних монохелатних сполук, але методи їхнього отримання і очищення технологічно є значно ускладненими порівняно з монохелатними сполуками. Зроблено аналіз механізму утворення захисної плівки на поверхні електродних матеріалів, залежності потенціалу її утворення від хімічної природи і будови лігандів. Відзначено, що біс(хелато)боратні солі є більш екологічно прийнятними порівняно із фторовмісними комплексними солями. Закцентовано увагу на фізико-хімічних властивостях розчинів найбільш перспективних хелатоборатних солей з метою застосування в літій- та натрій-іонних акумуляторах, суперконденсаторах та електролітичних конденсаторах, та показано, що біс(оксалато)борати та біс(саліцило)борати займають золотий перетин між усіма відомими біс(хелато)боратами за електропровідністю, розчинністю та діапазоном потенціалів електрохімічної стійкості.

Ключові слова: електроліти для літій-іонних акумуляторів, біс(хелато)борати, іонні рідини, координаційні сполуки бору, суперконденсатори.

REFERENCES

1. Damaskin B. B., Petriy O. A. *Electrochemistry*. Moscow: Kolos S. 2006. 672 p. [in Russian].
2. Wietelmann U., Lischka U., Schade K., Panitz J.-C. Boron Chelate Complexes. Patent: U. S. 7709663. 04.05.2010.
3. Xue Z. M., Zhao J. F., Ding J., Chen C. H. LBDDB, a new lithium salt with benzenediolato and oxalato complexes of boron for lithium battery electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2010. **195**(3): 853–856.
4. Barthel J., Wühr M., Buestrich R., Gores H. J. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes I. Synthesis and Properties of Lithium bis[1, 2-benzenediolato (2-)-O, O']borate. *Journal of the Electrochemical Society*. 1995. **142**(8): 2527–2531.
5. Xue Z. M., Ji C. Q., Zhou W., Chen C. H. A new lithium salt with 3-fluoro-1, 2-benzenediolato and oxalato complexes of boron for lithium battery electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2010. **195**(11): 3689–3692.
6. Gray F. M. *Solid polymer electrolytes: fundamentals and technological applications*. New York: VCH. 1991. 256 p.
7. Reichardt K. *Solvents and environmental effects in organic chemistry*. Moscow: World. 1991. 763 p.
8. Kustov, L. M., T. V. Vasina, and V. A. Ksenofontov. Ion Liquids as Catalytic Media. *Russ. Khim. Zh.* 2004. **48**(6): 13.
9. Ketabi S. *Polymer–Ionic liquid Electrolytes for Electrochemical Capacitors*: PhD thesis Toronto. 2015. 199 p.
10. Jain N., Kumar A., Chauhan S., Chauhan S. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*. 2005. **61**(5): 1015–1060.
11. Lall-Ramnarine S. I., Castano A., Subramaniam G., Thomas M. F., Wishart J. F. Synthesis, characterization and radiolytic properties of bis(oxalato)borate containing ionic liquids. *Radiation Physics and Chemistry*. 2009. **78**(12): 1120–1125.
12. Vijayaraghavan R., MacFarlane D. R. Effect of hydrophobic and hydrophilic organic salts on charge transfer polymerisation of styrene. *European polymer journal*. 2006. **42**(8): 1830–1835.
13. Lewandowski A., Srwiderska-Mocek A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources*. 2009. **194**(2): 601–609.
14. Wang J., Li Y., Sun X. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. *Nanoenergy*. 2013. **2**(4): 443–467.
15. Potapenko O. V., Kramarenko O. A., & Prysagynj V. D. Solvate electrolytes for lithium current sources. *Visn. Lviv. univ. Ser. Him.* 2002. **42**: 146–148. [in Ukrainian].
16. Jain, P., Kumar, A. Comparable Ionicity of the Solutions of Aprotic and Protic Ionic Liquids by Anion Substitution. *Journal of Solution Chemistry*. 2017. **46**(6): 1315–1327.
17. Wojnarowska, Z., Feng, H., Diaz, M., Ortiz, A., Ortiz, I., Knapik-Kowalczyk, J., ... & Paluch, M. Revealing the charge transport mechanism in polymerized ionic liquids: Insight from high pressure conductivity studies. *Chemistry of Materials*. 2017. **29**(19): 8082–8092.

18. Gorobets M. I., Kirillov S. A., Gafurov M. M., Ataev M. B., & Tretyakov D. O. Solvation and association of ions in system LiClO_4 dimethylsulfoxide. *Dopovidi NAN Ukrainy*. 2014. **1**:125–129. [in Ukrainian].
19. Kirillov S. A., Gorobets M. I., Gafurov M. M., Rabadanov K. S., & Ataev M. B. Temperature dependence of associative equilibria DMSO by Raman spectra. *Journal Phizitsheskoj Himii*. 2014. **88**(1):140–142. [in Russian].
20. Gafurov, M. M., Kirillov, S. A., Rabadanov, K. S., Ataev, M. B., & Tretyakov, D. O. Spectroscopic study of solvation processes and ionic association in lithium salt solutions with ionic and aprotic solvents. *Journal of Structural Chemistry*. 2014. **55**(1): 67–71.
21. Kirillov, S. A., Gorobets, M. I., Tretyakov, D. O., Ataev, M. B., & Gafurov, M. M. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. **205**: 78–84.
22. Gafurov, M. M., Kirillov, S. A., Gorobets, M. I., Rabadanov, K. S., Ataev, M. B., Tretyakov, D. O., & Aydemirov, K. M. Phase equilibria and ionic solvation in the lithium tetrafluoroborate – dimethylsulfoxide system. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2015. **81**(6): 912–918.
23. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*. 2004. **104**(10): 4303–4417.
24. Nikolsky B.P. Handbook of the chemist. Leningrad: Chemistry, 1971. 1169 p. (2). [rus]
25. Dudley J., Wilkinson D., Thomas G., Lee Vae R. Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 1991. **35**(1): 59–82.
26. Yang H., Zhuang G., Ross P. Thermal Stability of LiPF_6 Salt and Li-ion Battery Electrolytes Containing LiPF_6 . *Journal of Power Sources*. 2006. **161**(1): 573–79.
27. Webber A. Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, and Their Mixtures. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991. **138**(9): 2586–2590.
28. Schalkwijk W. Advances in Lithium-ion Batteries. New York: Kluwer Academic. 2002. 507 p.
29. Dominey L., Koch V., Blakley T. Thermally stable lithium salts for polymer electrolytes. *Electrochimical Acta*. 1992. **37**(9): 1551–1554.
30. Sirenko I. Lithium fluorosulfonate as a component of electrolytes of lithium current sources: PhD thesis: 02.00.05. Kyiv. 2000. 118 p. [in Ukrainian].
31. Kirchner B. Ionic Liquids Volume Editor. Heidelberg: Springer. 2009. 354 p.
32. Dean P. M., Pringle J. M., MacFarlane D. R. Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. **32**(12): 9144–9153.
33. House L., Hill J. Ionic Liquids Physicochemical Properties. Amsterdam: Elsevier. 2009. 478 p.
34. Lee H. S., Yang X. Q., McBreen J., Okamoto Y., Choi L. S. A new family of anion receptors and their effect on ion pair dissociation and conductivity of lithium salts in non-aqueous solutions. *Electrochimical Acta*. 1995. **40** (13–14): 2353–2356.
35. McBreen, J., Lee H. S., Yang X. Q. Syn-

- thesis of a new family of fluorinated boronate compounds as anion receptors and studies of their use as additives in lithium battery electrolytes. *Proceedings on China International Battery Fair*. 2001. **97–98**(7): 566–569.
36. Pershina E.D., Karpushin N.A., Kazdobin K.A. Aluminosilicate conductivity at the presence of water. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*. 2010. **46** (10): 339–347.
37. Diamant V.A., Malovanyy S.M., Pershina K.D., Kazdobin K.A. Electrochemical properties of Sodium bis[salicylate(2-)]-borate - γ -butyrolactone Electrolytes in Sodium Battery. *Materialstoday Proceedings*. 2019. **6**(2): 86–94.
38. Pershina, K.D., Kokhanenko, V.V., Masliuk, L.N. *et al.* Energy transformation in water and oxygen-containing electrolytes. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*. 2012. **48**(3): 90–96.
39. Diamant, V.A., Pershina, E.D., Trachevsky, V.V. *et al.* Physicochemical properties of tetramethylammoniumbis(salicylo) borate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. **88**(9): 901–907.
40. Diamant, V., Trachevskii, V., Pershina, K., Ogenko, V., Donchu, C., Huawen, H., Min, C., Xiaowen, W., & Menglei, C. (2019). Specialties of the structure and conductivity of the non-aqueous electrolytes based on alkali metal bis(salicyl)borates and bis(oxalate)borates. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85**(3): 49–55.
41. Schwartz, E.M. Complex boron compounds with polyoxy compounds. Riga: Publishing House of the Academy of Sciences of the Latvian SSR. 1968. 224 p.
42. Dobosh D. Electrochemical Constants: A Handbook for Electrochemists. Moscow: Mir. 1980. 365 p.
43. Galiński M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica acta*. 2006. **51**: 5567–5580.
44. Syromyatnikov V. G., Pascal L. P., Mashkin O. A. Polymeric electrolytes for lithium chemical current sources. *Chemistry Advances*. 1995. **64**(3): 265–274.
45. Ivanov-Shits A. K., Demyanets L. N. Materials of the Ionic of a Solid. *Priroda*. 2003. (12): 35–43.
46. Gores H. J., Multerer M., Schweiger H.-G. Elektrolyt zur Verwendung in elektrochemischen Zellen. Patent *DE 10 2006 055 770.06.28*. 2007.
47. Xue Z. M., Wu K. N., Liu B., Chen C. H. New lithium salts with croconato-complexes of boron for lithium battery electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2007. **171**(2): 944–947.
48. Barthel, J., Buestrich R., Carl E., Gores H. J. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996. **143**(11): 3565–3571.
49. Wietelmann U., Schade K., Lischka U. Tris (oxalato) phosphates, method for their preparation and their use. Patent 6,693,212 U.S. 17.02.2004.
50. Handa M., Suzuki M., Suzuki J., Kanematsu H., Sasaki Y. A new lithium salt with a chelate complex of phosphorus for lithium battery electrolytes. *Electrochemical and solid-state letters*. 1999. **2**(2): 60–62.
51. Nanbu N., Tsuchiya K., Sasaki Y. Electrolytic properties of lithium chelatophosphates and application to lithium batteries. *Journal of power sources*. 2005. **142**(1–2): 333–338.

52. Barthel J., Schmid A., Gores H. J. A New Class of Electrochemically and Thermally Stable Lithium Salts for Lithium Battery Electrolytes. V. Synthesis and Properties of Lithium Bis [2, 3-pyridinediolato (2-)-O, O'] borate. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000. **147**(1): 21–24.
53. Barthel J., Schmidt M., Gores H. J. Lithium Bis [5-fluoro-2-olato-1-benzenesulfonato (2-)-O, O'] borate (1-), a New Anodically and Cathodically Stable Salt for Electrolytes of Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 1998. **145**(2): L17–L20.
54. Barthel J., Buestrich R., Gores H. J., Schmidt M., Wühr M. A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes IV. Investigations of the electrochemical oxidation of lithium organoborates. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997. **144**(11): 3866–3870.
55. Xu W., Shusterman A. J., Marzke R., Angell C. A. Lithium (MalonatoOxalato) Borate: A New Asymmetric Chelatoborate Salt. In *The 204th Meeting of the Electrochemical Society, Orlando, Florida USA*. 2003. **10**(10): 110–116.
56. Panitz J.-C., Pötschke D. R., Wietelmann U. Leitsalzefür galvanische Zellen, Derenherstellung und Verwendung. Patent 086274 DE. 15.09.2005.
57. Engelke, Simon. Current and future sodium-ion battery research. *International Journal of Energy Storage*. Draft 2013: 1–7.
58. Cutler R. W. Electrolyte Optimization Study for TiO_2 Nanotube Electrode in Sodium Ion Batteries. PhD thesis: Boise. 2015.
59. Fang Y., Xiao L., Qian J., Ai X., Yang H., Cao Y. Mesoporous amorphous FePO_4 nanospheres as high-performance cathode material for sodium-ion batteries. *Nano letters*. 2014. **14**(6): 3539–3543.
60. Liu Y., Xu Y., Han X., Pellegrinelli C., Zhu Y., Zhu H., Hu L. Porous amorphous FePO_4 nanoparticles connected by single-wall carbon nanotubes for sodium ion battery cathodes. *Nano letters*. 2012. **12**(11): 5664–5668.
61. Seh Z. W., Sun J., Sun Y., Cui Y. A highly reversible room-temperature sodium metal anode. *ACS central science*. 2015. **1**(8): 449–455.
62. Moreau P., Guyomard D., Gaubicher J., Boucher F. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO_4 . *Chemistry of Materials*. 2010. **22**(14): 4126–4128.
63. Zhu Y., Xu Y., Liu Y., Luo C., Wang, C. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO_4 in sodium-ion batteries and olivine LiFePO_4 in lithium-ion batteries. *Nanoscale*. 2013. **5**(2): 780–787.
64. Lee K. T., Ramesh T. N., Nan F., Botton G., Nazar L. F. Topochemical synthesis of sodium metal phosphate olivines for sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials*. 2011. **23**(16), 3593–3600.
65. Pan H., Hu Y. S., Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science*. 2013. **6**(8), 2338–2360.
66. Yu C. Y., Park J. S., Jung H. G., Chung K. Y., Aurbach D., Sun Y. K., Myung S. T. NaCrO_2 cathode for high-rate sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Sci-*

- ence. 2015. **8**(7): 2019–2026.
67. Myung S. T., sang Park J., Jung H. G., Chung K. Y., Aurbach D., Yu C. Y., Sun Y. K. NaCrO_2 Cathode for High-Rate Sodium-Ionbatteries. In *Meeting Abstracts The Electrochemical Society*. 2016. **9**: 664–664.
68. Ding J. J., Zhou Y. N., Sun Q., Fu Z. W. Cycle performance improvement of NaCrO_2 cathode by carbon coating for sodium ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 2012. **22**: 85–88.
69. Komaba S., Takei C., Nakayama T., Ogata A., Yabuuchi, N. Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO_2 vs. LiCrO_2 . *Electrochemistry Communications*. 2010. **12**(3): 355–358.
70. Xia X., Dahn J. R. NaCrO_2 is a fundamentally safe positive electrode material for sodium-ion batteries with liquid electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2011. **15**(1): A1–A4.
71. Zhao J., Zhao L., Dimov N., Okada S., Nishida T. Electrochemical and thermal properties of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ cathode for Na-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013. **160**(5): A3077–A3081.
72. Yabuuchi N., Yoshida H., Komaba S. Crystal structures and electrode performance of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ for rechargeable sodium batteries. *Electrochemistry*. 2012. **80**(10): 716–719.
73. Yabuuchi N., Kajiyama M., Iwatate J., Nishikawa H., Hitomi S., Okuyama R., Komaba S. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nature materials*. 2012. **11**(6): 512.
74. Shirpour M., Zhan X., Doeff M. In Sodium-Ion Batteries: Beyond Lithium-Ion. In *2015 TechConnect World Innovation Conference*. 2015.
75. Ge C., Wang L., Xue L., Wu Z. S., Li H., Gong Z., Zhang X. D. Synthesis of novel organic-ligand-doped sodium bis(oxalate) borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2014. **248**: 77–82.
76. Zavalij P. Y., Shoufeng Y., Whittingham M. S. Structures of potassium, sodium and lithium bis(oxalato)borate salts from powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2003. **59**(6): 753–759.
77. Waldvogel S., Malkowsky I., Griesbach U., Pötter H. Novel fluorine-free electrolyte system for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*. 2009. **11**(6): 1237–1241.
78. Nanbu N., Ebina T., Uno H., Ishizawa S. Physical and electrochemical properties of quaternary ammonium bis(oxalato)borates and their application to electric double-layer capacitors. *Electrochimica Acta*. 2006. **52**(4): 1763–1770.
79. Bruglachner, H. *Neue elektrolyte für doppelschichtkondensatoren*. PhD thesis Regensburg. 2004. 224 p.
80. Smirnova N. N., Tsvetkova L. Y., Bykova T. A., Ruchenin V. A., Marcus Y. Thermodynamic properties of tetrabutylammonium iodide and tetrabutylammoniumtetraphenylborate. *Thermochimica Acta*. 2009. **483**(1–2): 15–20.
81. Wietelmann U., et al. Method for the production of hydrogen-bis(chelato)borates and alkali metal-bis(chelato)borates. Patent U.S. No. 7, 208,131. 24.04.2007.
82. Ue M., Shima K., Mori S. Electrochemical

- properties of quaternary ammonium borodiglycolates and borodioxalates. *Electrochimica Acta*. 1994. **39**(18): 2751–2756.
83. Delgado M. I., Jurado N. M., Vargas R. A. Phase diagram of polymer electrolyte:(x) (PEO)-(1-x) CF₃COOLi. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 2012. (62): 77–82.
84. Kaymaksiz S., Wilhelm F., Wachtler M., Wohlfahrt-Mehrens M., Hartnig C., Tschernych I., Wietelmann U. Electrochemical stability of lithium salicylato-borates as electrolyte additives in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013. **239**: 659–669.
85. Xie B., Li L., Li H., Chen L. A preliminary study on a new LiBOB/acetamide solid phase transition electrolyte. *Solid State Ionics*. 2009. **180**(9–10): 688–692.
86. Yang L., Furczon M. M., Xiao A., Lucht B. L., Zhang Z., Abraham D. P. Effect of impurities and moisture on lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) electrolyte performance in lithiumion cells. *Journal of Power Sources*. 2010. **195**(6): 1698–1705.

Стаття надійшла 29.10.2020.

ЕЛЕКТРОХІМІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ І СИСТЕМ (ЕФМС)

Колбасов Г. Я.¹, Кублановський В. С.¹, Берсірова О. Л.¹, Сахненко М. Д.², **Ведь М. В.²**,
Кунтий О. І.³, Решетняк О. В.⁴, Посудієвський О. Ю.⁵

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

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» МОН України вул. Кирпичова 2, Харків 61002, Україна

³Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, вул. Степана Бандери, 12, Львів 79013, Україна

⁴Львівський національний університет ім. Івана Франка МОН України, вул. Університетська 1, Львів 79000, Україна

⁵Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, проспект Науки, 31, Київ 03028, Україна

e-mail: kublan@ukr.net

Роботу представлено Інститутом загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського Національної академії наук України на здобуття державної премії України в галузі науки та техніки, а саме електрохімічного матеріалознавства. Цикл цих досліджень присвячено роботам зі встановлення фундаментальних наукових положень та розробленню принципів керованого електрохімічного синтезу металічних, оксидних, полімерних, композиційних, гібридних матеріалів із прогнозованими структурою, складом та функціональними властивостями. Створено новітню парадигму процесів електрохімічного синтезу функціональних матеріалів на основі запропонованої теорії розряду-іонізації електрохімічно активних комплексів, законів кореляційного взаємозв'язку функціональних властивостей покриттів із фундаментальними характеристиками і параметрами електрохімічної кінетики. Розроблено новітні підходи інженерії поверхні до електрохімічного синтезу та оброблення матеріалів, що здатні до роботи в екстремальних температурно-силових режимах за одночасного впливу агресивного середовища. Запропоновано інноваційно перспективні технології формування наноматеріалів нового покоління на основі суперсплавів, металоксидних композитів, фото-чутливих гетеро- та наноструктур, 2D матеріалів, електропровідних полімерів та їхніх композитів тощо.

Ключові слова: електрохімічний синтез, композити, гібридні матеріали, покриття, структура, функціональні властивості.

ВСТУП. У роки, що передували розбудові самостійної і незалежної України, та за період існування нашої молодої держави було започатковано наукові дослідження у галузі електрохімічного матеріалознавства, які присвячено встановленню фундаментальних наукових положень та розробленню принципів керованого електрохімічного синтезу металічних, оксидних, полімерних, композиційних, гібридних матеріалів із прогнозованими структурою, складом та функціональними властивостями. Такі функціональні матеріали необхідні для електрохімічної енергетики, опти-, нано- та мікроелектроніки, електрохімічного синтезу, їх вже широко використовують у різноманітних системах – сенсорних, електрохромних, електрокаталітичних, фотоелектрохімічних, для антикорозійного захисту, їх потребують практично всі сучасні високотехнологічні виробництва – від виготовлення мініатюрних мікросхем до об'єктів аерокосмічної галузі. Стрімкий технологічний розвиток останніми роками диктує необхідність переходу промисловості до стану повної автоматизації для забезпечення гнучкого керування, адаптованого до потреб конкурентоспроможного ринку, запити якого невпинно змінюються. До того ж зростають вимоги до відповідності сучасних промислових технологій все більш жорстким екологічним та іншим нормам.

Все це потребує створення наукового підґрунтя нових інноваційних технологій [1–10]. Саме тому у полі зору вчених опинився керований електрохімічний дизайн функціональних матеріалів і систем різноманітного призначення, теорія і практика якого склали ідеологію представленої ко-

лективної роботи «Електрохімія функціональних матеріалів і систем» (ЕФМС) [1–5, 7, 9–17].

Цей напрям розвитку української науки і техніки з великим успіхом розвивають вчені-електрохіміки на теренах українських земель від заходу до сходу нашої країни. Паралельно з науковцями Києва, представниками славетних науково-дослідних інститутів Національної академії наук України – Інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського та Інституту фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського, цією тематикою плідно займалися вчені-освітяни харківської наукової школи з Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», і львів'яни – з Національного університету «Львівська політехніка» та Львівського національного університету імені Івана Франка.

Роботи, які координувала Наукова Рада НАН України з проблеми «Електрохімія», дали змогу вперше у світовому електрохімічному матеріалознавстві сформулювати та науково обґрунтувати основні принципи керування процесами електроосадження та електрохімічного синтезу, структурою та комплексом функціональних властивостей покриттів металами, сплавами, оксидами металів, композитами, полімерами, що сприяло подальшому розвитку сучасного хімічного матеріалознавства. Успіхи в цьому напрямі досліджень дали можливість розробити та впровадити нові матеріали і технології для їхнього електрохімічного формування, а також для ефективного поверхневого оброблення деталей і виробів та надання їм принципово нових, недосяжних раніше експлуатаційних властивос-

тей. Отримані видатні результати фундаментальних наукових досліджень у царині електрохімічного матеріалознавства здобули міжнародне визнання і сприяли утвердженню високого авторитету вітчизняної науки у світі [1–5, 7, 9, 17–22].

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. Ми живемо в епоху завершення третьої, цифрової революції, що почалася у 2-й половині минулого століття, на зміну якій вже приходить четверта, нова промислова революція. Основними рисами інформаційної революції є швидкий розвиток інформаційно-комунікаційних технологій, автоматизація та роботизація виробничих процесів. Характерні ознаки Індустрії 4.0 – це повністю автоматизовані виробництва, на яких керування всіма процесами здійснюють у режимі реального часу і з урахуванням мінливих зовнішніх умов. Кіберфізичні системи створюють віртуальні копії об'єктів фізичного світу, контролюють фізичні процеси і приймають децентралізовані рішення. Вони здатні об'єднуватися в одну мережу, взаємодіяти в режимі реального часу, самоналагоджуватися і самонавчатися. Важливу роль відіграють інтернет-технології, що забезпечують комунікації між персоналом та машинами. Підприємства виробляють продукцію відповідно до вимог індивідуального замовника, оптимізуючи собівартість виробництва. Все це відбувається на наших очах і ми намагаємося адаптувати класичну науку і технологію до нових реалій, бо саме за ними майбутнє.

У представлений роботі автори заклали наукове підґрунтя переходу від «Електрохімії функціональних матеріалів і систем» до новітнього стану розвитку, який, за усталеною термінологією сьогодення, можна

формулювати як «Електрохімія функціональних матеріалів і систем 4.0» [22–30], для яких характерні наступні ознаки:

- повна відмова від емпіричного пошуку функціональних матеріалів і систем (ФМС) задля розв'язання потреб будь-яких споживачів цільової продукції;

- проектування ФМС за результатами розрахунків із застосуванням сучасних інформаційних технологій, зокрема штучних нейронних мереж, на підґрунті фундаментальних властивостей і атомно-молекулярних характеристик вихідних компонентів;

- активне впровадження в обіг/практику електрохімічних технологій виробництва багатокomпонентних матеріалів і покриттів із реалізацією синергетичних ефектів, що дозволяє підвищувати рівень функціональних властивостей ФМС відносно вихідних матеріалів, їхня ефективність та ресурс виробів;

- широке впровадження в обіг/практику електрохімічних технологій виробництва мультишарових матеріалів і покриттів із метою надання нових властивостей таким субстанціям і створення smart-матеріалів (активні діелектрики, мультифероїки і т. і.) та реалізації ресурсо- і матеріалоощадних технологічних процесів;

- органічний перехід від планування властивостей виробів на мікро- та мезорівні до нанорівня з широким застосуванням обох підходів виробництва таких ФМС – як «знизу – вгору», так і «зверху – вниз» (диспергування оксидів як другої фази електrolітичних композитів тощо);

- поступова відмова від застосування монометалевих і монооксидних ФМС на користь композитів – із металевою та/або оксидною матрицями;

– розроблення і впровадження в практику виробництва металооксидних композиційних електролітичних покриттів (КЕП), друга фаза яких є інтермедіатом електродних реакцій, тобто утворюється *in situ* в процесі синтезу, що суттєво підвищує стабільність електролітів та дозволяє керувати складом, а відтак і властивостями цільових продуктів за рахунок варіації параметрів електролізу;

– реалізація новітньої концепції генезису металооксидних систем із метою електрохімічного дизайну функціональних матеріалів шляхом інверсії структурних елементів металооксидних композитів «матриця – друга фаза» за рахунок варіації технологічних засад та інтеграції в єдиному технологічному циклі кількох електрохімічних способів синтезу, а також самоорганізації гетерооксидних композитів;

– створення низки нових фоточутливих наногетероструктур, а також унікальних нанокомпозитів напівпровідників типу $A^{IV}B^{VI}$, оксиду графену і відновленого оксиду графену для перетворення сонячної енергії в електричну та виготовлення на цій основі ефективних фотоелектрохімічних систем для отримання й акумулювання «сонячного» водню.

– електроаналітичне приладобудування та реалізація електрохімічних технологій при створенні чутливих елементів квантових сенсорів для моніторингу довкілля;

– залучення до розв'язання численних проблем оборонного комплексу України, зокрема рециклінгу та утилізації надлишкових та застарілих і небезпечних боеприпасів, підвищення потужності транспортних двигунів та зменшення емісії токсичних газових викидів ДВЗ, створення

активних матеріалів каталітичних нейтралізаторів для облаштування фільтровентиляційних систем стаціонарних і мобільних автотранспортних і бронеоб'єктів і т. і.

– вилучення з обігу токсичних для довкілля компонентів шляхом пошуку і застосування альтернативної заміни матеріалів покриттів і компонентів електролітів із «дружнім» ставленням до довкілля.

Таким чином, роботу присвячено розв'язанню актуальних науково-практичних проблем, серед яких найвагомішими є теоретичні та прикладні аспекти електрохімічного формування та функціонування нових матеріалів і систем, а також з'ясування основних закономірностей їхнього утворення та визначення факторів, які дозволяють цілеспрямовано впливати на наноструктуру, склад та комплекс функціональних властивостей. Отримані результати розширюють міждисциплінарні зв'язки електрохімії з нанонаукою і нанотехнологією в матеріалознавстві, енергетиці, електроніці, сенсоріці, токсикології та багатьох інших галузях.

Висока публікаційна активність переконливо демонструє важливість досліджень електрохімічних методів формування функціональних матеріалів і систем та їхню актуальність у міжнародному науковому співтоваристві. Крім наукової важливості досліджень існує безліч економічних причин для розроблення нових електродних матеріалів для батарей, суперконденсаторів і паливних елементів тощо. Сказане вище повністю підтверджує очевидну важливість і актуальність таких досліджень, а також стосується нових викликів в їхньому розвитку і вдосконаленні. Тому ми можемо з упевненістю прогнозувати довгостроковий розвиток цієї галузі і збільшення попи-

ту досліджень саме електрохімічного функціонального матеріалознавства.

МЕТА РОБОТИ. Роботу спрямовано на розв'язання цілої ланки важливих науково-практичних проблем, що потребувало розроблення узагальненого теоретичного підґрунтя для вдосконалення вже існуючих і створення нових електрохімічних технологій, що будуть відповідати революційним вимогам сьогодення та найближчого майбутнього – концепції керованого електрохімічного синтезу функціональних матеріалів і систем із прогнозованими властивостями, з'ясування механізмів їхнього утворення та виявлення взаємозв'язку між складом, структурними особливостями та властивостями.

Отже, спільна мета представленої роботи – це розроблення теоретичних основ спрямованого синтезу та створення широкого спектру нових конкурентноздатних матеріалів і систем на основі встановлення структурно-функціональних закономірностей їхнього електрохімічного формування.

Основні напрямки досліджень зазначеної роботи стосуються електрохімії як безпосередньо методу синтезу нових матеріалів шляхом їхнього формування (MEMS-технології, темплайтний синтез, нанoeлектрохімія) або електролізу як методу формування функціонального/поліфункціонального шару/шарів на поверхні конструкції-носія, так і дослідження та дизайну електрохімічних властивостей отриманих матеріалів/покривів/плівок/наночасток для забезпечення кінцевому високотехнологічному виробу відповідного функціонального призначення, підвищення його конкурентоздатності.

НАУКОВА НОВИЗНА

Вперше у світовому електрохімічному матеріалознавстві сформульовано загальні принципи вибору складу електролітів, умов електролізу для електрохімічного формування вибраних типів функціональних матеріалів. Проаналізовано та узагальнено основні кореляції між цими параметрами, технологічними характеристиками одержання електрохімічних матеріалів та їхніх функціональних властивостей та принципи проектування за результатами розрахунків із застосуванням сучасних інформаційних технологій на підґрунті фундаментальних властивостей і атомно-молекулярних характеристик вихідних компонентів.

У представленому циклі досліджень на підставі систематичного розвитку теорії макрокінетики розряду-іонізації комплексних сполук, що ґрунтується на закономірностях впливу складу електроліту та режимів електролізу на різноманітні стадії складного процесу електрохімічного синтезу (насамперед, на попередню та наступну хімічні стадії, стадії розряду, масопереносу та електрокристалізації), сформульовано основні принципи утворення електрохімічно активних комплексів.

• Розроблено методологію електрохімічного синтезу функціональних, у тому числі каталітично-активних матеріалів, що базується на розвитку уявлень про вплив електрохімічної кінетики на структурочутливі властивості осадів і прогностичну можливість керування ними із залученням теорії електроактивних комплексів та гіпотези про кореляційний взаємозв'язок функціональних властивостей з фундаментальними кінетичними характеристиками, а саме з будовою та реакційною здатністю

координаційних сполук металів в електроосадженні та електрокаталізі.

- Висунуто, теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено умови стійкого динамічного режиму процесу функціонального електроосадження металів. Показано, що стійкі коливання електрохімічного опору системи мінімальні за струму поляризації в області половини граничного струму і не залежать від природи комплексного іона. Встановлено, що саме за цих умов реалізують найбільш сприятливу енергетику росту граней кристалів для формування чітко визначеної структури металу і формують покриття зі стабільним набором необхідних функціональних характеристик.

- Розроблено методологію ефективного високошвидкісного електрохімічного синтезу мультифункціональних (магнітних, корозійно-стійких і електрокаталітичних) щільних плівок наноструктурованих бінарних і тернарних сплавів M_1M_2 , M_1M_3 , $M_1M_2M_3$ (де M_1 - $3d^{6-8}$ метал родину феруму: Fe, Co, Ni; M_2 - Mo, W; M_3 - Re), з різних типів комплексних водних електролітів із контрольованим складом і відтворюваною структурою. Такі сплави отримали назву «суперсплави» завдяки унікальному спектру цінних фізико-хімічних (корозійних, електрокаталітичних) та функціональних властивостей і призначені для роботи в екстремальних температурно-силових режимах за одночасного впливу агресивного середовища. Наявність ренію у сплаві до того ж водночас підвищує його міцність і пластичність (т. зв. «ренієвий ефект»). Розвинено уявлення про процес сплавоутворення досліджених систем із точки зору створення стабільних d^{10} -електронних конфігурацій атомів Mo, W

і Re за рахунок неспарених $3d$ -електронів металів групи заліза. Найбільш значущий стимулюючий вплив на електрохімічне виділення водню як цільового, конче затребуваного продукту виявлено в разі, коли один із металів має електронну конфігурацію d^4 - d^5 , а інший – d^6 - d^8 .

- Запропоновано нові принципи і концепцію формування високоефективних селективних електрокаталізаторів із заданими властивостями для електрохімічних пристроїв перетворення енергії та інформації (ХДС, сенсорів, паливних елементів), що полягають у використанні біфункціонального електрокаталізу, який зумовлений дією різних за природою каталітичних центрів, включених в одну структуру, за певного просторового розташування одного щодо іншого: один центр повинен мати нуклеофільну, а інший – електрофільну природу.

- У практику технічного електролізу впроваджено нові уявлення і парадигми формування покриттів багатокомпонентними сплавами і металоксидними композитами за рахунок контрольованого і керованого перебігу процесів в електрохімічних системах, а саме:

- Обґрунтовано новітні підходи інженерії поверхні до оброблення високолегованих сплавів /алюмінію, титану/ при синтезі металоксидних композитів (МОК), за якою електроліз проводять за присутності лігандів, які утворюють комплекси з легуючими компонентами сплавів, що забезпечує одночасний перебіг двох парціальних реакцій: окиснення матриці сплаву з формуванням гомогенного оксидного покриття та іонізацію домішкових елементів з утворенням розчинних сполук.

• Гетерооксидні системи як найефективніші за функціональними властивостями (мікротвердість, електро- і фотокаталітична активність, хімічний опір тощо) синтезують плазмоелектролітним оксидуванням, що дозволяє в одному технологічному процесі гомогенізувати поверхню багатокомпонентних сплавів, створювати розвинену монооксидну матрицю металу-носія та інкорпорувати цільові допанти. Зокрема, при застосуванні таких теплозахисних каталітичних покриттів у транспортних двигунах внутрішнього згоряння робочий процес перебігає в режимі внутрішньо-циліндрового каталізу, що зменшує викиди оксидів азоту на 10% та оксидів вуглецю – до 18%, а витрати палива – до 4%.

• Запропоновано наносити МОК «металева матриця – нанорозмірний оксид алюмінію» шляхом диспергування товарного оксиду алюмінію в лужному середовищі з отриманням гідрозолу алюмінію, тобто реалізацією процесу «зверху – вниз» та наступним використанням гідрозолу для формування композитного електролітичного покриття за принципом «знизу – вгору».

• Варіативне формування покриттів багатокомпонентними сплавами або композиціями реалізують на підставі гіпотези про інкорпорацію до складу металевої матриці оксидів металів проміжного ступеня окиснення як інтермедіатів електродних реакцій, що утворюються в процесі електролізу, тому синтез МОК відбувається без введення в електроліт другої фази.

• Нанесення тернарних сплавів на основі металів родини феруму і тугоплавких металів (Mo, V, W, Re) є сукупністю спряжених реакцій за участю моно- і білігандних гетероядерних комплексів та ад-атомів

водню і в умовах імпульсного електролізу формування покриття відбувається як електрохімічним відновленням впродовж імпульсу, так і ад-атомами гідрогену впродовж паузи, що дозволяє керувати повнотою відновлення оксидів, а відтак – складом і властивостями МОК варіюванням амплітудно-часових параметрів електролізу.

• Керування елементним, фазовим складом та морфологією МОК найбільш повно можна реалізовувати із застосуванням новітньої наукової концепції генезису металоксидних систем, яка ґрунтується на інверсії природи матриць металоксидних композитів та їхньої самоорганізації.

• Для створення наноламінатних покриттів активними діелектриками контрольованої товщини зі спеціальними фізико-хімічними властивостями застосовано інтегрування двох електрохімічних процесів: плазмоелектролітного оксидування та електрофоретичного осадження, що дозволяє в єдиному технологічному циклі формувати шаруваті покритви сегнетоелектриками і феромагнетиками.

• Вперше як показник каталітичної активності багатокомпонентних електрохімічних сплавів використано різницю енергій зв'язку «метал – елемент», що дало змогу прогнозувати каталітичну активність покриттів у реакціях за участю вуглеводнів із використанням різниці енергій зв'язку «метал – гідроген» і «метал – карбон».

• Як активний матеріал для фотокаталітичних перетворень застосовано гетерооксидні МОК складу $Ti/Ti_nO_m \cdot M_xO_y$ ($M = Zn, Zr, Cu$ тощо), що проявляють синергетичні властивості та залежно від складу на порядок величини пришвидшують реакції перетворення техногенних

емітентів порівняно з індивідуальними оксидними фотокаталізаторами.

- Встановлено закономірності синтезу високопровідних органічних матеріалів, т. зв. «синтетичних металів», діагностику та прогнозування властивостей яких застосовано для керованого синтезу цільових продуктів відповідно до потреб мікроелектроніки.

- Встановлено взаємозв'язок між головними параметрами електрохімічного відновлення металів й основними характеристиками синтезованих дисперсних матеріалів для створення наукових концепцій дизайну металевих і біметалевих наночастинок у колоїдних розчинах і наноструктурованих 2D- і 3D-металевих та біметалевих систем на поверхні, з електрокаталітичними (окиснення спиртів) та напівпровідниковими властивостями.

- Запропоновано електрохімічний синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла; осадження наноструктур металів на металеву та кремнієву поверхні у середовищі органічних апротонних розчинників; встановлення каталітичної активності одержаних наноструктурованих матеріалів у відновленні CO_2 .

- Розроблено електрохімічний підхід для одержання функціональних плівок на основі електропровідних полімерів та нанорозмірних допантів для сенсорних масивів та встановлено, що використання електропровідних полімерів із різними механізмами допущення редокс-активних допантів зумовлює можливість їхньої додаткової специфічної взаємодії з молекулами органічних розчинників, що дозволяє створювати сенсорні масиви, здатні селективно розпізнавати пари органічних розчинників різної природи.

- Запропоновано механізм електрохімічного синтезу електропровідних полімерів із системою спряжених π -зв'язків на основі поліаніліну та його похідних, а також розроблено нові підходи щодо отримання їхніх (нано)композитів із частинками/дисперсіями металів, що характерні відтворюваними фізико-хімічними та функціональними властивостями. Показано перспективність застосування таких тонких полімерних/композитних плівок для модифікації електродів сенсорних пристроїв різної природи як каталізаторів електрохімічних синтезів, перспективних адсорбційних матеріалів для видалення йонів важких металів тощо.

- З'ясовано основні закономірності, вплив різноманітних чинників, запропоновано та уточнено механізми процесів за участю електрохімічно генерованих частинок у дублетному стані, що призводять до генерування електрохемілюмінесценції у водних та апротонних розчинах. Сформульовано умови використання електрохемілюмінесценції у електрохімічному препаративному синтезі.

- Із метою пошуку нових перспективних матеріалів для нелінійної оптики та оптоелектроніки, твердотільних електролітів та іонообмінних мембран для хімічних джерел електричної енергії, проведено систематичні дослідження фазових рівноваг у потрійних та почотвірних системах на основі срібла. Показано, що неактиваційний твердофазний синтез деяких магнітних напівпровідників за умов потенціал-визначальних електрохімічних процесів є перспективним методом отримання таких матеріалів за відносно низьких температур ($<600^\circ\text{C}$), що суттєво розширює перелік

сполук та їхніх твердих розчинів – перспективних матеріалів для спінтроники.

- Обґрунтовано новітній механохімічний підхід та показано можливість одержання різних функціональних наноструктурованих матеріалів, зокрема електропровідних полімерів різних типів і гібридних нанокомпозитів на основі електропровідних полімерів та оксидів перехідних металів, перевагами яких, як матеріалів катодів літєвих акумуляторів, є відсутність у складі кобальту, ефективність синтезу без використання розчинника і відсутність пост-синтетичного очищення, рекордна для оксидів питома ємність, висока стабільність за тривалого циклування заряду-розряду в широкому інтервалі потенціалу, швидка твердотільна дифузія іонів літію; графенів із різним ступенем окиснення, допованих графенів, дихалькогенідів перехідних металів, нітридів бору та вуглецю, германану тощо, які характерні унікальним комплексом функціональних властивостей.

- Розроблено теорію фотостимульованого переносу заряду на напівпровідникових електродах, яка описує механізми протікання фотоелектрохімічних реакцій залежно від параметрів напівпровідників, що задаються умовами синтезу та модифікування поверхні металевими та напівпровідниковими квантовими точками та створення фоточутливих гетеро- та наноструктур. Встановлено кореляцію між фото- та електрокаталітичною активністю і положенням енергетичних зон напівпровідникових електродів, щоб відображає загальну тенденцію у фото- та електрокаталітичних процесах. Синтезовано фоточутливі матеріали для фотоелектрохімічних систем отримання «сонячного» водню.

ПРАКТИЧНА ЗНАЧИМІСТЬ

Створений авторами комплекс теорій процесів електроосадження металів дав змогу розробити та впровадити ефективні методи керування електрохімічними технологічними процесами та визначити головний напрямок науково-технічного прогресу у цій галузі в Україні. Розроблено та впроваджено у промисловість держави ефективні екологічно чисті унікальні технології одержання функціональних матеріалів із заданими властивостями, способи рециклінгу та електровилучення металів, вилучення металів із рудної та вторинної сировини електрохімічними методами.

За умов промислової реалізації запропонованих процесів і технологій доведено можливість цілеспрямованого і прогнозованого керування основними параметрами через: варіювання складу електрохімічних систем шляхом утворення ЕАК та ЕНАК для прискорення чи гальмування відповідних стадій електродних процесів, через зміну параметрів режиму електролізу для забезпечення умов динамічно стійкого формування осадів у вигляді покриттів/плівок або порошків, використання нестационарного імпульсного електролізу, а також через додавання відповідних ПАР, легуючих домішок, розчинних полімерів та інших компонентів електроліту.

На основі цих досліджень розроблено широкий спектр технологій для одержання матеріалів із наперед заданим рівнем функціональних властивостей, методи інтенсифікації процесу електролізу, створення екологічно безпечних технологій та утилізація та знешкодження токсичних відходів виробництва. Розроблено та впроваджено принципово нові безціаністі технології.

Розроблено «зелені» технології з перероблення вторинної сировини (брухту на основі міді та її сплавів, псевдосплавів WC-Ni, відпрацьованих мідь-цинкових каталізаторів, виробничих розчинів) за використання електрохімічних процесів (електролізу та електрохімічної цементації) з одержанням металів і порошків (міді, цинку, срібла), та неорганічних сполук (оксиду міді, мідного купоросу, паравольфрамату амонію).

Розроблено ефективні екологічно сумісні механо-хімічні методи одержання широкого ряду матеріалів. Проведено модифікацію кремнієвої поверхні наночастинками металів (срібла, золота, паладію) електролізом і гальванічним заміщенням з одержанням матеріалів для біосенсорів і кремнієвих нанониток. Створено низку нових високоефективних функціональних наноматеріалів для різноманітних електрохімічних застосувань, серед яких: графени та пост-графенові 2D-матеріали для створення високоефективних електрокаталізаторів виділення водню з води та відновлення кисню, електродів суперконденсаторів, активних компонент електрохімічних сенсорів на біомолекули з близькими редокс-потенціалами; колоїдні розчини наночастинок срібла – прекурсорів антибактеріальних препаратів; сенсорні масиви для селективного визначення присутності в повітрі парів органічних розчинників. Розроблено фотоелектрохімічні системи, які за вартістю отриманого «сонячного» водню в 2,5 рази перевищили відомі системи з використанням твердотільних сонячних панелей та електролізера.

Запропоновано теоретичні засади та розроблено технології, що об'єднані у цій роботі і мають видатне значення як для на-

уки, так і для різних галузей промисловості України.

Автори не обмежилися теоретико-прикладними дослідженнями, створеними функціональними матеріалами, а й розробили різноманітні конструкції електролізерів, вбудованих модулів та програмованих джерел струму для створення гнучких технологій та автоматичних ліній.

На основі розроблених наукових підходів створено нові функціональні матеріали: електро- і фотокаталізатори, гальванічні покриття металами, сплавами, оксидами та композитами, які за фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями перевищують відомі світові аналоги.

Представлену роботу виконано на сучасному науковому обладнанні з використанням новітніх підходів до організації досліджень, у т. ч. частину з них було проведено у співпраці з відомими фахівцями провідних закордонних університетів та наукових центрів.

Надано понад 40 актів випробувань та впроваджень результатів роботи «Електрохімія функціональних матеріалів і систем» на багатьох українських і закордонних (Республіка Білорусь) промислових підприємствах. Наукові результати впроваджено у освітній процес різних ЗВО МОН України.

ПУБЛІКАЦІЇ. Колективна робота включає 700 публікацій, серед них 30 монографій (7 – видано за кордоном) та 39 розділів монографій (30 – видано за кордоном), 2 підручники і 34 навчальних посібники (5 – англomовні), 500 статей у фахових виданнях (350 – у зарубіжних виданнях).

Загальна кількість посилань на публікації авторів, які представлено в роботі, згідно з даними наукометричної бази Web of

Science складає 1856, h-індекс (індекс Гірша за роботою) дорівнює 21, а i10-індекс становить 52; згідно з даними наукометричної бази Scopus: 2185 / 22 / 71, відповідно; згідно з базою даних Google Scholar: 4903 / 33 / 148.

Новизну та конкурентоспроможність технічних рішень захищено 33 діючими патентами (з них 7 – патенти Казахстану, Китаю, США).

За цією тематикою захищено 8 докторських та 47 кандидатських дисертацій.



Роботу виконано в рамках наукових тем Національної академії наук України та МОН України.

ELECTROCHEMISTRY OF FUNCTIONAL MATERIALS AND SYSTEMS (EFMS)

Kolbasov G. Ya.¹, Kublanovsky V.S.¹, Bersirova O.L.¹, Sakhnenko M.D.², **Ved M.V.², Kuntiyi O.I.³, Reshetnyak O.V.⁴, Posudiyevskiy O.Yu.⁵**

¹V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, 32/34 Akad. Palladin ave, Kyiv, 03142, Ukraine

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2 Kyrpychova street, Kharkiv, 61002, Ukraine

³National University "Lviv Polytechnic", 12 Bandera street, Lviv, 79013, Ukraine

⁴Ivan Franko National University of Lviv, 1 Universytetska street, Lviv, 79000, Ukraine

⁵L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry, 31, Nauky Ave, Kyiv, 03028, Ukraine

The work is presented by the V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine for the State Prize of Ukraine in the field of science and technology. A new paradigm of the processes of electrochemical synthesis of functional materials has been created on the basis of the proposed theory of discharge-ionization of electrochemically active complexes and the laws of correlation between the functional properties of coatings and the fundamental characteristics and parameters of electrochemical kinetics. New approaches of surface engineering to the electrochemical synthesis and processing of materials that are capable of operating under extreme thermo-mechanical conditions under the simultaneous action of an aggressive medium have been developed. Innovatively promising technologies have been proposed for the formation of nanomaterials of new generation based on superalloys, metal oxide composites, photosensitive hetero- and nanostructures, electrically conductive polymers and their composites, etc. The main research directions in this work concern electrochemistry, both directly the method for the synthesis of new materials and the study and design of the electrochemical properties of materials / coatings / nanoparticles that cannot be obtained by other methods. The aim of the work was to develop the theoretical foundations of directed synthesis and to create a wide range of new competitive materials and systems on the basis of establishing the structural and functional patterns of their electrochemical formation. A number of novel competitive electrochemical materials (electrode and electrolyte materials for electrochemical power sources and supercapacitors, electro- and photocatalysts, sorption and optical materials,

functional coatings, etc.) have been created as a result of the performed research. These materials are used in various fields of science and technology, namely, for alternative power generation, electrochemical power sources, nano- and microelectronics, electrochromic systems, electrocatalysis, ecosensorics, electrochemical synthesis of commercial products, photoelectrochemical systems, corrosion protection.

The number of publications: 700, including 30 monographs (7 of them published abroad) and 39 chapters in collective monographs (30 of them published abroad), 36 textbooks (manuals), and 500 articles (350 of them published in foreign periodicals). The total number of references to the publications of the authors/h-index/i10-index (regarding the whole work) according to the databases is, respectively: Web of Science, 1856/21/52; Scopus, 2185/22/71; Google Scholar, 4903/33/148. The novelty and competitiveness of the technical solutions are protected by 33 valid patents (7 patents of Kazakhstan, China, USA). Eight doctoral dissertations (DSc) and 47 candidate's dissertations (PhD theses) on this subject matter have been defended.

Key words: electrochemical synthesis, composites, hybrid materials, coatings, structure, functional properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кублановский В. С., Городынский А. В., Белинский В. Н. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. Київ: Наукова думка, 1978. 211 с.
2. Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз. Київ: Наукова думка, 1989. 168 с.
3. Костин Н. А., Кублановский В. С., Импульсный электролиз сплавов. Київ: Наукова думка, 1996. 207 с.
4. Кунтий О. І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: монографія. Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2008. 208 с.
5. Волков С. В., Ковальчук Є. П., Огенко В. М., Решетняк О. В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. Київ: НВП "Вид-во "Наукова думка" НАН України, 2008. 424 с.
6. Пивоваров А. А. Санитарно-микробиологическая и гигиеническая оценка водных сред, обработанных холодной плазмой / А. А. Пивоваров, А. В. Кравченко, В. П. Стусь, В. С. Кублановский. Дніпропетровськ: Пороги, 2009. 126 с.
7. Ведь М. В., Сахненко М. Д. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. Харків: НТУ «ХПІ», 2010. 272 с.
8. Стусь В. П. Экологически безопасные кислородсодержащие окислители и их роль в защите человека от техногенных и биологических загрязнений / В. П. Стусь, А. В. Кравченко, В. С. Кубла-

- новский, А. Б. Величенко. Дніпропетровськ: ООО «Акцент ПП», 2012. 331 с.
9. Берсірова О., Бык С., Кублановський В. Электроосаждение серебра: монографія. Київ: Медінформ, 2013. 168 с.
10. Кравченко А. В., Кублановський В. С., Пивоваров А. А., Пустовойтенко В. П. Низкотемпературний плазменний електролиз: теорія і практика. Дніпропетровськ: ООО «Акцент», 2013, 229 с.
11. Сахненко Н. Д., Ведь М. В. Мониторинг и прогнозирование защитных свойств органических покрытий: монографія. Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. 288 с.
12. Байрачная Т., Ведь М., Сахненко Н. Электролитические сплавы вольфрама. Получение и свойства: монографія. Germany. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 с.
13. Єрмоленко І. Ю., Ведь М. В., Сахненко М. Д. Електрохімічний рециклінг псевдосплавів вольфраму: монографія. Харків: НТУ «ХПИ», 2014. 190 с.
14. Сахненко Н. Д., Ведь М. В., Майба М. В. Конверсионные и композиционные покрытия на сплавах титана: монографія. Харків: НТУ «ХПИ», 2015. 178 с.
15. Славкова М. А., Ведь М. В., Сахненко Н. Д. Функциональные покрытия сплавами серебра: монографія. – Х.: НТУ «ХПИ», 2016. 198 с.
16. Майба М., Ведь М., Сахненко Н. Функциональные покрытия на сплавах титана. Saarbrücken: Germany. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 168 с.
17. Овчаренко О., Сахненко Н., Ведь М. Наноконпозиционные покрытия на основе меди и никеля: монографія. Germany. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2016. 165 с.
18. Computational and Experimental Analysis of Functional Materials / Oleksandr V. Reshetnyak, Gennady E. Zaikov (Eds.) [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. Canada, USA. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. 531 p.
19. Яр-Мухамедова Г. Ш., Сахненко Н. Д., Ведь М. В. Наноконпозиционные электролитические покрытия с заданными функциональными свойствами: монографія. – Казахстан. Алматі: Казак университеті, 2017. 196 с.
20. Ненастина Т. А., Сахненко Н. Д., Ведь М. В. Электролитические сплавы палладия в экотехнологиях: монографія. Харків: ФОП «Панов А. Н», 2017. 160 с.
21. Електрохімічні методи моніторингу деградації матеріалу конструкцій. Технічна діагностика матеріалів конструкцій: фізичні основи, математичні моделі, інформаційне забезпечення: довідниковий посібник у 8 томах / за заг. ред. З. Т. Назарчука. Т. 6: / за ред. В. І. Похмурського // В. І. Похмурський, І. М. Дмитрах, М. С. Хома, О. Т. Цирульник, І. М. Зінь, М. Д. Сахненко, Ю. С. Герасименко. Львів: ПРОСТІР-М, 2017. 302 с.
22. Каракуркчі Г. В., Ведь М. В., Єрмоленко І. Ю., Сахненко М. Д. Електролітичні покриття сплавами заліза для зміцнення і захисту поверхні: монографія. Харків: НТУ «ХПИ», 2017. 200 с.
23. Сахненко Н. Д., Овчаренко О. О., Ведь М. В. Металоксидні наноконпозиції: синтез і властивості: монографія. Харків: ФОП «Бровін О. В.», 2019. 156 с.

24. Karakurkchi H., Ved' M., Yermolenko I., Sakhnenko M. Electrolytic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W, Monograph. Germany. Saarbrücken: LAP VDM Publishing, 2019. 194 p.
25. Єрмоленко І. Ю., Каракуркчі Г. В., Ведь М. В., Сахненко М. Д. Гальванічні покриття тернарними сплавами заліза: формування, властивості: монографія. Харків: ФОП «Бровін О. В.», 2019. 248 с.
26. Електрохімічний синтез металевих наночастинок і нанокompозитів: монографія / О. Кунтий, М. Яцишин, Г. Зозуля, О. Добровецька, О. Решетняк / за ред. О. Кунтого та О. Решетняка. Львів: Видво Львівської політехніки, 2019. 288 с.
27. Каракуркчі Г. В., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Майба М. В. Гетерооксидні композиційні покриття на сплавах алюмінію для екотехнологій: монографія. Харків: ФОП «Панов А. М.», 2020. 200 с.
28. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved M.V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. Kazakhstan. Almaty: Kazakh University, 2020. 180 p.
29. Г. Я. Колбасов, А. В. Городыский. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник-электролит. Київ: Наукова думка, 1993. 192 с.
30. Є. В. Кузьмінський, Г. Я. Колбасов, Я. Ю. Тевтуль, Н. Б. Голуб. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Київ: Академперіодика, 2002. 182 с.

REFERENCES

1. Kublanovskij V.S., Gorodyskij A.V., Belinskij V.N. Koncentracionnye izmeneniya v prielektroodnyh sloyah v processe elektroliza. Kiev: Naukova dumka, 1978. 211 p. [in Russian].
2. Kostin N.A., Kublanovskij V.S., Zabudovskij V.A. Impul'snyj elektroliz. Kiev: Naukova dumka, 1989. 168 p. [in Russian].
3. Kostin N.A., Kublanovskij V.S. Impul'snyj elektroliz splavov. Kiev: Naukova dumka. 1996. 207 p. [in Russian].
4. Kuntiy O.I. Electrochemistry and morphology of disperse metals. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic National University, 2008. 208 p. [in Ukrainian].
5. Volkov S.V., Kovalchuk E.P., Ogenko V.M., Reshetnyak O.V. Nanohimiya, nanosistemi, nanomateriali. Kyiv: NVP "Vydavnytstvo "Naukova dumka" NAN Ukrainy, 2008. 424 p. [in Ukrainian].
6. Pivovarov A.A., Kravchenko A.V., Stus' V.P., Kublanovskij V.S. Sanitarno-mikrobiologicheskaya i gigienicheskaya ocenka vodnyh sred, obrabotannyh holodnoj plazmoj. Dnepropetrovsk: Porogi, 2009. 126 p. [in Russian].
7. Ved' M. V., Sakhnenko M. D. Katalitichni ta zahisni pokrittya splavami i skladnimi oksidami: elektrohimichnij sintez, prognozuvannya vlastivostej. Harkiv: NTU «HPI», 2010. 272 p. [in Ukrainian].
8. Stus' V.P. Ekologicheskii bezopasnyy kislorodsoderzhashchie oksidateli i ih rol' v zashchite cheloveka ot tekhnogennyh i biologicheskikh zagryaznenij. Dnepropetrovsk: OOO «Akcent PP», 2012. 331 p. [in Russian].
9. Bersirova O., Byk S., Kublanovskij V., Ele-

- ktroosazhdenie serebra. Kiev: Medinform, 2013. 168p. [in Russian].
10. Kravchenko A.V., Kublanovskij V.S., Pivovarov A.A., Pustovojtenko V.P. Nizkotemperaturnyj plazmennij elektroliz: teoriya i praktika. Dnepropetrovsk: ООО «Akcent PP», 2013. 229 p. [in Russian].
 11. Sahnenko N. D., Ved' M. V. Monitoring i prognozirovanie zashchitnyh svojstv organicheskikh pokrytij. Har'kov: NTU «HPI», 2012. 288 p. [in Russian].
 12. Bajrachnaya T., Ved' M., Sahnenko N. Elektroliticheskie splavy vol'frama. Poluchenie i svojstva. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. 164 p. [in Russian].
 13. Ermolenko I.YU., Ved' M.V., Sahnenko M. D. Elektrohimičnij recikling psevdosplaviv vol'framu. Harkiv: NTU «HPI», 2014. 190p. [in Ukrainian].
 14. Sahnenko N.D., Ved' M.V., Majba M.V. Konversionnye i kompozicionnye pokrytiya na splavah titana. Har'kov: NTU «HPI», 2015. 178 p. [in Russian].
 15. Slavkova M.A., Ved' M.V., Sahnenko N.D. Funkcional'nye pokrytiya splavami serebra. Har'kov: NTU «HPI», 2016. 198 p. [in Russian].
 16. Majba M., Ved' M., Sahnenko N. Funkcional'nye pokrytiya na splavah titana. Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 168 p.
 17. Ovcharenko O., Sahnenko N., Ved' M. Nanokompozicionnye pokrytiya na osnove medi i nikelya. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2016. 165 p. [in Russian].
 18. Reshetnyak O. V., Zaikov G. E. Computational and Experimental Analysis of Functional Materials [Series: AAP Research Notes on Polymer Engineering Science and Technology]. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, CRC Press (Taylor & Francis Group), 2017. 531 p.
 19. YAr-Muhamedova G.SH., Sahnenko N.D., Ved' M.V. Hanokompozicionnye elektroliticheskie pokrytiya s zadannymi funkcional'nymi svojstvami: monografiya. Almaty: Kazak universiteti, 2017. 196 p. [in Russian].
 20. Nenastina T.A., Sahnenko N.D., Ved' M.V. Elektroliticheskie splavy palladiya v ekotekhnologiyah: monografiya. Har'kov: FOP «Panov A.N», 2017. 160 p. [in Russian].
 21. Nazarchuk Z.T. Elektrohimični metodi monitoringu degradacii materialu konstrukcij. Tekhnichna diagnostika materialiv konstrukcij: fizichni osnovi, matematichni modeli, informacijne zabezpechennya: Dovidnikovij posibnik u 8 tomah. L'viv: PROSTIR-M, 2017. 302 p. [in Ukrainian].
 22. Karakurkchi G.V., Ved' M.V., Ermolenko I.YU., Sahnenko M.D. Elektrolitichni pokrittya splavami zaliza dlya zmicnennya i zahistu poverhni: monografiya. Harkiv: NTU«HPI», 2017. 200 p. [in Ukrainian].
 23. Sahnenko N.D., Ovcharenko O.O., Ved' M.V. Metaloksidni nanokompoziti: sintez i vlastivosti. Harkiv: FOP «Brovin O.V», 2019. 156 p. [in Ukrainian].
 24. Karakurkchi H., Ved' M., Yermolenko I., Sakhnenko M. Electrolytic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W. Germany, Saarbrücken: LAP VDM Publishing, 2019. 194 p.
 25. Ermolenko I.YU., Karakurkchi G.V., Ved' M.V., Sahnenko M.D. Gal'vanichni pokrittya ternarnimi splavami zaliza:

- formuvannya, vlastivosti. Harkiv: FOP «Brovin O.V», 2019. 248 p. [in Ukrainian].
26. Kuntiyi O., Yatsyshyn M., Zozulia G., Dobrovetska O., Reshetnyak O. Electrochemical synthesis of metal nanoparticles and nanocomposites. Lviv: Lviv Polytechnic Publishing House, 2019. 288 p. [in Ukrainian].
27. Karakurkchi G.V., Sahnenko M.D., Ved' M.V., Majba M.V. Geterooksidni kompozicijni pokrittya na splavah alyuminiyu dlya ekotekhnologi. Harkiv: FOP "Panov A.M.", 2020. 200 p. [in Ukrainian].
28. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved M.V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. Almaty: Kazakh University, 2020. 180 p. [in Ukrainian].
29. Kolbasov G.YA., Gorodyskij A. V. Processy fotostimulirovannogo perenosa zaryada v sisteme poluprovodnik-elektrolit. Kyiv: Naukova dumka, 1993. 192 p. [in Ukrainian].
30. Kuz'mins'kij E.V., Kolbasov G.YA., Tevtul' YA.YU., Golub N.B.. Netradicijni elektrohimični sistemi peretvorennya energii. Kyiv: Akademperiodyka, 2002. 182 p. [in Ukrainian].

Стаття надійшла 21.04.2021.