

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 88 / Vol. 88

2022

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

В. І. Пехньо, А. О. Омельчук, О. В. Лінючева
КИЇВСЬКА НАУКОВА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ШКОЛА 71

Л. Я. Штейнберг
КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРУ РЕАКЦІЇ
ЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З АНІЛІНОМ. 102

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Б. Белан, М. Дашкевич, М. Дзевенко, Р. Гладішевський
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $TmNi_5$ 121

Ю. М. Давиденко, В. О. Павленко, О. С. Виноградов, І. О. Фрицький
СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТА АНАЛІЗ ПОВЕРХНІ ХІРШФЕЛЬДА КОМПЛЕКСУ
ДИХЛОРО-БІС(3,5-ДИМЕТИЛ-4-АМІНО-1Н-ПІРАЗОЛ) КОБАЛЬТУ(II) 127

Contents

PHYSICAL CHEMISTRY

V.I. Pekhnyo, A.O. Omel'chuk, O.V. Linyucheva

SCIENTIFIC ELECTROCHEMICAL SCHOOL OF KYIV 71

L. Ya. Shteinberg

CATALYSIS OF TRIVALENT PHOSPHORUS COMPOUNDS OF THE REACTIONS
OF SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS WITH ANILINE..... 102

INORGANIC CHEMISTRY

Bohdana Belan, Marek Daszkiewicz, Mariya Dzevenko, Roman Gladyshevskii

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $TmNi_5$ 121

Y.M. Davydenko, V.O. Pavlenko, O.S. Vynohradov, I.O. Fritsky

SYNTHESIS, X-RAY CRYSTAL STRUCTURE, SPECTROSCOPIC
CHARACTERIZATION AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS
OF DICHLORO-BIS(3,5-DIMETHYL-4-AMINO-1H-PYRAZOLE) COBALT(II). 127

КИЇВСЬКА НАУКОВА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ШКОЛА

В. І. Пехньо¹, А. О. Омельчук¹, О. В. Лінючева²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України

Email: omelchuk@ionc.kiev.ua

Огляд присвячено напрямкам наукових досліджень, започаткованих у наукових установах та вищих навчальних закладах м. Києва, та досягнутим результатам в галузі електрохімії. Академік О. В. Плотніков є предтечею всесвітньо відомої Київської школи електрохімії, що сформувалася у 20-х роках минулого століття: М. І. Усанович, В. О. Ізбеков, Я. А. Фіалков, Ю. К. Делімарський, І. А. Шека та багато інших вчених, відомих широкому науковому загалу. В. О. Плотніков і його послідовники одними з перших спробували поєднати найбільш прогресивні для того часу теоретичні положення про електролітичну дисоціацію, хімічну теорію розчинів і хімію комплексних сполук. Світові досягнення Київської школи електрохіміків забезпечили результати таких фундаментальних досліджень, як хімічна теорія розчинів, кислотно-основна взаємодія (теорія Усановича), будова подвійного електричного шару (ефект Єсіна – Маркова, приведена шкала потенціалів Антропова), фізична хімія та електрохімія розплавлених електролітів, кінетика електродних процесів, електрометалургія, електрохімічне матеріалознавство, електрохімічна енергетика. Представники нашої Школи значно розширили знання про масообмін в електрохімічних системах із розплавленими електролітами (явище перенесення металів від анода до катода). У практику промислового виробництва впроваджено нові технологічні процеси одержання та рафінування важких кольорових металів (вісмуту, свинцю, індія тощо), оздоблення металевих поверхонь, вилучення радіонуклідів, технології гальванопластики, екологічного моніторингу. Дослідження в області електрохімічного матеріалознавства тісно пов'язані з вирішенням проблем електрохімічної енергетики, зокрема створенням нових джерел струму, в тому числі твердотілих, генераторів водню, перетворювачів сонячної енергії в електричну. Дослідження електрохімічних аспектів вилучення деяких тугоплавких металів із природної сировини, створення нових матеріалів із заданими функціональними властивостями, каталізаторів і електрокаталізаторів, новітніх гальванічних покриттів, електродних і електролітичних матеріалів для хімічних джерел струму і суперконденсаторів, цінних неорганічних сполук, нанофази металів і вуглецю, інгібіторів корозії розширюють науковий напрям електрохімічного матеріалознавства.

Ключові слова: наукова школа, електрохімія, електроліти, водні та неводні розчини, твердий та розплавлений стан.

ВСТУП. У вересні 2021 р. виповнилося 90 років Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України [1]. Історія його заснування та напрям наукової діяльності нерозривно пов'язані з постаттю видатного українського вченого, академіка В. О. Плотнікова, який на той час очолював Науково-дослідну кафедру хімії Київського політехнічного інституту та Хімічну лабораторію УАН. На знак визнання видатних наукових здобутків йому випала честь стати першим очільником створеної академічної установи (1931–1941 рр.).

Електрохімія неводних та розплавлених електролітів. Цей оригінальний науковий напрямок В. О. Плотніков започаткував ще на початку минулого століття. На великій кількості експериментального матеріалу В. О. Плотніков, його учні та послідовники довели, що рушійною силою утворення електролітичних розчинів є хімічна взаємодія речовини з розчинником. Теоретичні уявлення про утворення струмопровідних комплексів у неводних розчинах відіграли значну роль у розвитку електрохімії, зокрема теорії електролітичної дисоціації та вчення про розчини, зумовили створення у 1920–1930-ті роки відомої серед наукового загалу Київської електрохімічної школи, яка згодом набула світового визнання. У ті часи поруч із В. О. Плотніковим працювали його учні та послідовники: Ю. Я. Горенбейн, М. М. Граціанський, Ю. К. Делімарський, В. О. Ізбеков, П. З. Фішер, Я. А. Фіалков, І. Л. Канцельсон, М. А. Ключко (Бендецький), О. К. Кудра, М. О. Рабінович, І. А. Шека, М. І. Усанович, С. І. Якубсон, З. А. Янкелевич (Шека) та інші, внесок яких у науку важко переоцінити.

У довоєнний період школа В. О. Плотнікова зробила вагомий внесок у розвиток

теорії розчинів, зокрема хімії неводних середовищ. Основна заслуга В. О. Плотнікова та його школи полягала в тому, що вони одними з перших зробили спробу об'єднати найбільш прогресивні для того часу теоретичні положення про електролітичну дисоціацію, хімічну теорію розчинів та хімію комплексних сполук.

Сформулювавши концепцію так званої «електрохімічної відповідності» (відома ще й під назвою «електрохімічного резонансу»), В. О. Плотніков фактично одним із перших заявив, що необхідною умовою аналізу явищ, пов'язаних з електролітичною дисоціацією, є міжмолекулярна взаємодія в розчинах [2].

Один із учнів В. О. Плотнікова – проф. М. О. Рабінович – зробив спробу поєднати теоретичні уявлення В. О. Плотнікова з теорією Дебая – Гюккеля, яка саме в ті часи (1923 р.) завойовувала позиції в фізичній хімії розчинів електролітів, але не враховувала наслідки взаємодії розчинника з електролітами та йонами, що утворювалися при дисоціації. У своїй докторській дисертації «Природа електролітичної дисоціації» він сформулював основні її положення, що не втратили актуальності і в наші дні [3]. Необхідно відмовитися від уявлень про розчин як про ідеальну фізичну систему. При аналізі явищ розчинення речовин необхідно враховувати взаємодію молекул розчинника як із молекулами речовини, що розчинюється (сольватацію), так і з йонами, що утворюються при дисоціації (йон-молекулярна, йон-йонна взаємодія). Зокрема, впливом цих факторів він пояснював характер залежностей молекулярної електропровідності розчинів від концентрації електроліту. Зміна електропровідності зу-

мовлена, головним чином, зміною ступеня електролітичної дисоціації, вплив розчинника полягає у зміні структури молекули розчиненої речовини. Розведення розчинів сприяє сольватації молекул електроліту, а концентрування – агломерації. Саме ці фактори зумовлюють появу екстремумів на ізотермах молярної електропровідності розчинів.

Теорію утворення розчинів, в основі якої лежить хімічна взаємодія між речовиною, що розчиняється, та розчинником, більш послідовно розвивали інші учні В. О. Плотнікова: М. А. Клочко (Бендецький), М. І. Усанович, Я. А. Фіалков.

Узагальнюючи результати досліджень з електропровідності неводних розчинів, М. А. Клочко (Бендецький) виявив, що в бінарних системах у випадку утворення сполуки на ізотермах електропровідності зазвичай реєструють так звані *сингулярні точки* (екстремум, або злам). Характер цих точок (максимум, мінімум, злам) на ізотермах провідності визначають в'язкість та провідність вихідних компонентів бінарних систем, а їхні абсциси відповідають складу утвореної сполуки. Що більша термічна стійкість утвореної сполуки, то більш точно можна визначити склад сполуки, яка утворилася. На підставі узагальнення великої кількості експериментального матеріалу з електропровідності бінарних систем різного складу М. А. Клочко запропонував використовувати дослідження ізотерм провідності таких систем, як метод фізико-хімічного аналізу для визначення характеру взаємодії між компонентами [4].

У 1917 р. після закінчення університету святого Володимира у м. Києві (нині Київський національний університет імені Та-

раса Шевченка) розпочав свою наукову діяльність відомий широкому науковому загалу вчений М. І. Усанович. У 1918–1920 рр. він працював науковим співробітником геохімічної лабораторії Української академії наук, де під керівництвом академіка В. І. Вернадського вивчав геохімічну роль живої речовини у будові земної кори. Згодом (1928–1929 рр.) продовжив наукову роботу вже під керівництвом академіка Української академії наук В. О. Плотнікова в його лабораторії фізичної хімії Київського політехнічного інституту, де вивчав фізико-хімічні властивості неводних розчинів. Учень професора О. В. Сперанського (засновника кафедри фізичної хімії Київського університету святого Володимира) та академіка В. О. Плотнікова М. І. Усанович підтвердив висновок Д. П. Коновалова про те, що однією з умов формування фізико-хімічних властивостей розчинів є хімічна взаємодія між компонентами, які їх утворюють. Одним із перших він висунув припущення про те, що необхідною умовою взаємодії між компонентами розчину є їхні певні властивості. Їх він визначив як кислотно-основні функції (властивості) речовини. Таким чином М. І. Усанович вперше запропонував використовувати поняття «кислота» та «основа» не для характеристики класу речовини, а для опису їхніх властивостей.

Віддаючи належне своєму Учителю, у післямові до статті «Природа електролітів у неводних розчинах» М. І. Усанович у 1936 році писав: «Досліди, основні результати яких тут викладено, являють собою пряме продовження робіт, початих 10 років тому за пропозицією акад. В. О. Плотнікова. Дуже зобов'язаний Володимирові Олек-

сандровичу за притягнення до найцікавішої ділянки електрохемії неводних розчинів, за керування першими кроками в цій ділянці і цілу низку цінних вказівок, автор із величезним задоволенням підносить цю працю як скромну данину подяки своєму глибокоповажному вчителю до дня його шестидесятиріччя» [5].

Великий внесок у розвиток хімічної теорії розчинів зробив Я. А. Фіалков, його учні та послідовники (Н. В. Аксельруд, А. П. Вовкогон, К. Е. Клейнер, А. М. Когановський, Г. А. Кузьменко, Є. М. Натансон, Г. Б. Поліщук та інші). Згідно уявлень Я. А. Фіалкова, електролітні розчини – це системи, які утворюються внаслідок процесів сольватації, комплексоутворення, формування нових іоногенних сполук. Природа координаційного зв'язку та механізм утворення таких сполук визначають електрохімічні властивості розчинів електролітів та йонів, на які вони дисоціюють [6].

Член-кореспондент АН УРСР І. А. Шека показав, що досліджуючи електропровідність багатокомпонентних систем можна встановити склад комплексів, які при цьому утворюються. У випадку непровідних та малопровідних систем склад таких комплексів можна оцінити, порівнюючи розраховані за правилом змішування та експериментально визначені значення діелектричної проникності. Як правило, максимальні відхилення реєструють у системах, що за складом відповідають комплексним сполукам [7,8].

Значні обсяги фізико-хімічних досліджень багатокомпонентних систем із малими діелектричними сталими виконали професор Ю. Я. Горенбейн та С. І. Якубсон. Результати цих досліджень переконливо

свідчать про те, що визначальним фактором впливу на їхні електрохімічні властивості є міжмолекулярна та йон-молекулярна взаємодія у розчинах.

Окрім фундаментальних досліджень фізико-хімічних властивостей неводних розчинів електролітів автори значну увагу приділяли дослідженням, метою яких було вирішення практичних завдань, зокрема електрохімічного вилучення та рафінування металів. Серед них слід відзначити дослідження, спрямовані на електролітичне рафінування та отримання алюмінію в хлоридних розплавах. Запропонована вченими Київської школи електрохіміків (В. О. Плотніков, М. С. Фортунатов, В. П. Машовець) [9] ідея майже на півстоліття випередила час і стала предтечею процесу отримання алюмінію з хлоридних розплавів, реалізованого в промислових масштабах наприкінці 70-х років (у 1976 р.) минулого століття фірмою ALCOA (Aluminium Company of America).

Із неводних розчинів і розплавів шляхом електролізу було отримано такі метали, як алюміній, срібло, мідь, калій, натрій, талій, ванадій, цирконій, берилій, доведено можливість отримання цезію, літію та плюмбуму, показано можливість створення нових концентраційних гальванічних елементів з утворенням сплавів, синтезовано низку координаційних сполук на основі галогенідів алюмінію, лужних металів та органічних сполук (бензол, толуол, ксилол, нітробензол, нітрометан, етил-бромід, етилен-бромід та інш.), визначено напрути розкладу багатокомпонентних неводних систем, що містять галогеніди різних металів [10].

Дослідження, започатковані академіком В. О. Плотніковим, отримали логіч-

не продовження та розвиток у повоєнні роки. В Інституті було сформовано потужний науковий колектив, що розгорнув всебічні комплексні дослідження в галузі фізичної хімії та електрохімії йонних розплавів. Очолили його учні та послідовники В. О. Плотнікова – В. О. Ізбеков та Ю. К. Делімарський. Завдяки результатам фундаментальних досліджень в галузі хімії та технології розплавлених електролітів творчий колектив Інституту не лише зберіг провідні позиції в тодішньому Радянському Союзі, але й завоював заслужений авторитет та визнання міжнародного наукового загалу.

Закономірності кінетики електродних процесів (академік АН УРСР Ю. К. Делімарський, академік АН УРСР О. В. Городиський, член-кореспондент АН УРСР В. І. Шаповал, Д. А. Ткаленко, Н. Х. Туманова, Е. В. Панов), механізму електродних реакцій за участю полівалентних йонів (В. І. Шаповал, О. О. Андрійко, Х. Б. Кушхов, О. Г. Циклаурі), термодинаміки та будови подвійного електродного шару (Б. Ф. Марков, член-кореспондент АН УРСР В. Д. Присяжний) електролізу та масообміну між електродами (член-кореспондент АН УРСР О. Г. Зарубицький, І. Г. Павленко, Ю. Г. Ромс, І. М. Шейко, В. Г. Будник, член-кореспондент НАН України А. О. Омельчук), будови йонних розплавів та комплексоутворення (академік НАН України С. В. Волков, В. Д. Присяжний, С. О. Кирилов) стали підґрунтям нових галузей промисловості – піроелектрометалургії (О. Г. Зарубицький, А. О. Омельчук, А. О. Андрійко, Р. В. Чернов, Б. Ф. Дмитрук) та електрохімічного синтезу сполук тугоплавких металів (В. І. Шаповал, Х. Б. Кушхов, Е. В. Панов, С. В. Дев'яткін, І. А. Новосьолова) [11–14].

Результати фундаментальних досліджень, що докорінно змінили уявлення про природу електродних процесів і масообмін між електродами в електрохімічних системах із розплавленими електролітами, було одержано в середині минулого століття. В Державному реєстрі відкриттів СРСР було зареєстровано перше в хімії відкриття «Явище переносу металів з катоду на анод при електролізі йонних розплавів» з пріоритетом від 27 грудня 1960 р., здійснене співробітниками Інституту загальної та неорганічної хімії АН УРСР Ю. К. Делімарським, О. Г. Зарубицьким і В. Г. Будником [15]. Вони встановили, що існують такі умови електролізу (склад електроліту, режим поляризації, температура тощо), за яких всупереч загальноприйнятим уявленням метал на катоді під дією постійного електричного струму розчиняється і виділяється на аноді.

Це відкриття дозволило створити принципово нові технологічні процеси, впроваджені в практику кольорової металургії та фінішного електрохімічного оброблення металевих поверхонь [16–21]. Вперше в світі в практику кольорової металургії було впроваджено процеси отримання вісмуту та свинцю електролізом сольових розплавів, вилучення індію, срібла, олова, сурми з техногенної сировини, очищення литва, у тому числі складнопрофільного, від залишків формовочної маси та пригару, термооброблення деталей машин та двигунів, вилучення природних та штучних алмазів, вольфраму з відпрацьованого бурового інструменту. Ця подія не залишилася непоміченою на теренах тодішнього СРСР. На шпальтах центральної преси того часу з'явилися публікації за заголовками:

«Освоено досрочно» (газета «Правда» від 15 січня 1974, № 15 [20254]), «Какова отдача открытия» (газета «Правда» від 26 вересня 1980, № 270 [22700]), «От времен Фарадея» (газета «Правда» від 1 жовтня 1984, № 270 [22700]); «Металл высокой чистоты» (газета «Известия» від 19 жовтня 1976, № 246 [18394], «К тайне расплавленных электролитов» (газета «Вечерний Киев» від 9 жовтня 1976, № 237 [9847], «Металл на аноде» (журнал «Наука и жизнь» № 4, стор. 43, 1977); «Всупереч Фарадею» (журнал «Україна», № 24, стор.16–17, 1977).

Створені піроелектрометалургійні процеси в розплавлених електролітах було використано для перероблення побічних продуктів кольорової металургії та вторинної сировини, вилучення з них цінних металів (срібла, індію, сурми, вісмуту, олова) (О. Г. Зарубицький, В. Г. Будник, А. О. Омельчук, В. Т. Мельохін, В. М. Горбач), а також для очищення литва, у тому числі складнопрофільного, від залишків формовочної маси та пригару, термооброблення деталей машин та двигунів, вилучення природних та штучних алмазів, вольфраму з відпрацьованого бурового інструменту (О. Г. Зарубицький, Б. Ф. Дмитрук, В. П. Орел) [22].

На основі виявлених закономірностей масообміну між рідкими електродами в розплавлених електролітах було створено концепцію тонкошарового електролізу, що стала підґрунтям принципово нових технологічних процесів рафінування кольорових металів (О. Г. Зарубицький, А. О. Омельчук, В. Г. Будник, Б. Ф. Дмитрук, В. Т. Мельохін, В. П. Орел, А. М. Малашок, В. М. Горбач та інші) [23–25].

Створені технологічні процеси завдяки високій селективності вилучення металів із

багатокомпонентних сплавів і низьких питомих витрат електроліту та електроенергії дуже швидко завоювали авторитет серед фахівців кольорової металургії і вже на початку 80-х років минулого століття були використані для промислового отримання індію високої чистоти на Челябінському електролітному цинковому заводі, Новосибірському олов'яному комбінаті (РФ) та на заводі «Укрцинк». Концепція тонкошарового електролізу виявилася настільки плідною, що отримала розвиток не лише в Україні та в колишньому СРСР (рафінування кольорових металів), а й за кордоном: США, Японія (рафінування алюмінію). Пріоритет та новизну створених вітчизняних розробок в області тонкошарового електролізу захищено патентами на винаходи в країнах із високорозвиненою галуззю кольорової металургії: США, Канаді, Японії, Німеччині, Австралії, Мексиці, Болівії.

Досвід та накопичений багаж знань про фізико-хімічні властивості багатокомпонентних розплавлених сумішей та сплавів на основі свинцю і вісмуту не залишили творчий колектив Інституту осторонь вирішення глобальних науково-технічних проблем сучасності – створення ядерних реакторів нового покоління, де принцип дії деяких із них передбачає використання розплавлених сольових сумішей як носія ядерного палива, а сплавів на основі свинцю та вісмуту як теплоносія. За фінансової підтримки Сполучених Штатів Америки, Канади та інших європейських країн фахівці Інституту (С. В. Волков, О. Г. Зарубицький, А. О. Омельчук, О. О. Андрійко, С. В. Дев'яткін, Р. М. Савчук та інші) разом із фахівцями Національного наукового центру «Харківський фізико-техніч-

ний Інститут» були залучені до виконання комплексного науково-технічного проекту НТЦУ № 294 «Вибір та дослідження паливних і конструкційних матеріалів систем із рідкосольовими бланкетами для керованої прискорювачами конверсії плутонію і ядерної трансмутації радіоактивних відходів». У процесі виконання проектних завдань було розроблено методику оцінки швидкості корозійного руйнування нікель-молібденових сталей різного складу, рекомендованих для ролі конструкційних матеріалів, досліджено вплив умов термооброблення, тривалості контакту з розплавом та потужності електронного опромінення на швидкість та механізм корозії, запропоновано методи вилучення продуктів поділу (модельні об'єкти) з розплавленого сольового бланкету та шляхи підвищення корозійної стійкості матеріалів (сплавів металів та вуглецевих композитів) у різних робочих середовищах [26].

Оригінальні модельні уявлення про перенос заряду і маси в розплавлених халькогенідних та змішаних халькогенідно-оксидних системах, які стали науковим підґрунтям електролітичного вилучення кольорових металів із природної сульфідної сировини, створення нових електродних матеріалів і натрій- та літій-сірчаних акумуляторів, було запропоновано професором А. А. Велікановим (Київський державний університет ім. Т. Г. Шевченка – 1956–1975 рр., Київський автомобільно-дорожній інститут – 1975–1983 рр.) та його учнями (В. Ф. Зінченко, О. Н. Мустяца, Н. І. Мельник, Г. Г. Загоровський, А. М. Білоус, А. О. Омельчук, В. І. Лисін, В. А. Душейко та інші) [27, 28]. Було доведено, що провідні властивості таких систем у роз-

плавленому стані задовільно описує модель поліфункціонального провідника, який, по суті, відповідає паралельному з'єднанню провідників першого та другого роду з напівпровідником.

Сучасний розвиток науки та техніки вимагає невідкладного вирішення проблеми забезпечення енергетичними ресурсами. В ролі альтернативи запропоновано водневу енергетику. Аналізуючи відомі методи отримання водню, слід зазначити, що найбільш привабливим та екологічно безпечним шляхом отримання водню є той, в якому єдиною витратною сировиною є вода, запаси якої на планеті майже на п'ять порядків величини більші, ніж кам'яного вугілля, а серед кінцевих продуктів не утворюються сполуки, що завдають шкоди довкіллю. Безальтернативним шляхом вирішення цієї проблеми є електрохімічний розклад води. В ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України розроблено (О. В. Городиський, О. Г. Зарубицький, С. В. Волков, М. Ф. Захарченко, Г. П. Сунегін, В. Г. Будник, А. О. Омельчук) спосіб та апаратурне обладнання для отримання водню з відпрацьованої водяної пари атомних електростанцій. Для реалізації цього процесу запропоновано використовувати гідратовані розплави гідроксидів лужних металів. Порівняно з електролізом водних розчинів електролітів створений процес дозволяє отримувати водень за більш високих густин струму (від 3,0 А/см²) та за більш низьких питомих витрат електроенергії (приблизно на 30 %) [29, 30].

Наразі фахівці Інституту в галузі електрохімії розплавлених електролітів (А. О. Омельчук, І. А. Новосьолова, С. В. Кулешов, Л. В. Грицай, О. В. Босенко) працюють

над вирішенням проблеми безпосереднього електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів, таких як цирконій, вольфрам тощо [31, 32], а також синтезу інтерметалідних сполук і карбідів на їхній основі, карбонових нанофаз [33–35].

Електрохімія водних розчинів електродів. Цей науковий напрям історично сформувався з моменту заснування Інституту (вересень 1931 року) та об'єднання з Хімічною лабораторією АН УРСР (1919–1931). У той період у зазначеному напрямку в лабораторії працювали знані вже на той час вчені, що входили до Київської школи електрохіміків: М. О. Рабінович, М. М. Граціанський, Д. П. Зосимович, Н. М. Зюскін, К. М. Іванов, В. П. Машовець, Г. П. Майтак, О. К. Кудра, О. Т. Нижник, Д. А. Поспехов, І. М. Подорван, В. К. Разумов, А. С. Фокін, М. С. Фортунатов, І. А. Шека, С. І. Якубсон та інші.

Один із ключових напрямів електрохімічних досліджень Інституту складала електрохімічна металургія та матеріалознавство, оскільки переважну більшість металів та сплавів, що використовують у промисловості, отримують шляхом електролізу, причому більшу половину з них у розплавах, а решту – у водних розчинах електродів.

Аналізуючи результати досліджень з осадження металів та сплавів із різних розчинів електродів, О. К. Кудра та співробітники визначили умови утворення катодних осадів заданої морфології та структури, запропонували оригінальну модель катодних процесів при виділенні металів, згідно якої утворення рихлих катодних осадів та металевих порошків зумовлює розряд складних комплексних іонів, а утворення «чорноти»

на катодних осадах – розряд катіонів за високих густин струму [36, 37].

У роки Другої світової війни співробітники Інституту плідно працювали над вирішенням завдань, пов'язаних з допомогою фронту: одержання міді з бідних мідних руд (О. К. Кудра), електрохімічне одержання пероксиду водню (Д. П. Зосимович), анодне полірування металів (Д. П. Зосимович), електрохімічне вилучення кобальту (М. С. Фортунатов, О. К. Кудра).

У повоєнні роки особливої уваги набули дослідження з електролітичних методів одержання чистих та особливо чистих металів (І. А. Шека, Д. П. Зосимович, М. О. Шваб, Л. Х. Козін та інші). На основі результатів фундаментальних досліджень електродних процесів розряду-іонізації цинку, кадмію, міді, марганцю, хрому, заліза, нікелю, кобальту в розчинах електродів різного складу було створено нові технологічні процеси електрохімічного одержання чистих та особливо чистих металів.

Вперше в практиці кольорової металургії було розроблено та впроваджено у виробництво технологічний процес отримання індію високої чистоти. В основу створеного процесу було покладено амальгамний електроліз (А. Т. Нижник, Л. Х. Козін) та реакцію диспропорціонування його сполук із наступним йодидно-гліцеринним обробленням отриманого металу (В. А. Цімергакл). У промислових масштабах процес було освоєно у 1956–1958 рр. на Челябінському електролітному цинковому заводі (РФ), одному з найпотужніших виробників кольорових металів у світі. Освоєння цього процесу поклало початок промислового випуску індію в СРСР.

Д. П. Зосимович та його співробітники розробили процеси одержання марганцю з феромарганцю і хрому з ферохрому. Було показано, що зазначені метали високої чистоти з високою рентабельністю можна вилучати із вторинної сировини чорної металургії, яка на той час не знаходила належного використання [38].

Е. М. Натансон зі співробітниками запропонував оригінальний метод одержання колоїдних металів електролізом із двошарових ванн [39]. Це дало широкі можливості для отримання композиційних покриттів на основі полімерів, металів, неметалів (Ю. Ф. Дейнега). Використовуючи принцип сумісного електрофоретичного осадження полімерних частинок із розчинів електролітів і електрохімічного виділення колоїдних металів, Ю. І. Химченко та Т. М. Швець розробили нові електрофорезо- і електрохімічні методи отримання композиційних металополімерних покриттів.

Вивчаючи проблему співосадження тугоплавких металів із металами тріади заліза, О. Т. Васько з колегами дійшли висновку, що електроосадження сплавів відбувається у поверхневій плівці, яка формується на межі поділу фаз: електрод/електроліт. Вперше експериментально було доведено можливість отримання елементарного вольфраму електролізом водних розчинів, зокрема було виявлено, що сплави тугоплавких металів, наприклад, Ni-W, Ni-Mo мають високу корозійну стійкість і їх можна використати замість контактів із золотим покриттям (О.Т. Васько, В. М. Зайченко) [40–42].

Завдяки творчому доробку колективу, керованого О. Т. Васьком, було розроблено методику електрохімічного синтезу оксидів

тугоплавких металів в аморфному стані з регульованим ступенем гідратації та яскраво вираженою електрохромною властивістю.

Результати фундаментальних досліджень з електроосадження напівпровідникових сполук, виявлення закономірностей впливу світлового випромінювання на фотоелектрохімічні процеси дозволило синтезувати низку фоточутливих та електрохромних матеріалів для перетворювачів сонячної енергії, сенсорів, точкових, лінійних та аналогово-цифрових індикаторів, керованих фільтрів для теле- кіно- та фототехніки (О. Т. Васько, С. К. Ковач, член-кореспондент НАН України Г. Я. Колбасов, Ф. Н. Пацюк, Ю. С. Краснов, Є. М. Циковкін, Т. С. Чорнокожа, В. С. Воробець, М. В. Ткач, М. Ю. Михацький). Фактично цими дослідженнями наприкінці минулого сторіччя (1980–1998) було започатковано новий науковий напрям – **фотоелектрохімія**, який наразі очолює член-кореспондент НАН України Г. Я. Колбасов. У відділі «Електрохімія та фотоелектрохімія неметалічних систем» досліджують фотоелектрохімічні властивості напівпровідникових матеріалів та оксидних систем, фотостимульований перенос заряду на межі поділу напівпровідник – електроліт, розробляють електрохімічні комірки для отримання і акумулювання «сонячного» водню, вивчають явище електрохромізму на оксидах металів та гібридних системах, створюють та досліджують матеріали для електрохімічних та оптичних сенсорів, а також для сонячних колекторів та хімічних джерел струму. Наукова новизна та практична значимість створених фотоелектрохімічних систем (Г. Я. Колбасов, І. А. Русецький, М. О. Данилов, І. А. Слободянюк, С. С. Фоманюк)

полягає в тому, що вони можуть функціонувати як у режимі електрохімічного реактора (під дією сонячного випромінювання виробляти електричну енергію, виділяти водень, синтезувати високоенергетичні матеріали), так і в режимі вторинного джерела струму, зворотно використовуючи для цього накопичену енергію сонця [43–45].

На основі результатів фундаментальних досліджень електродних процесів, поєднаних із процесами електросорбції, електродеіонізації (М. О. Шваб, К. О. Каздобін, член-кореспондент НАН України В. М. Беляков, Ю. С. Дзязько) розроблено теоретичні засади масопереносу в псевдозріджених шарах електропровідних і неелектропровідних часток, іонообмінних матеріалах та мембранах, що дозволило створити принципово нові технологічні процеси та обладнання для селективного вилучення металів із технологічних розчинів різного походження та стічних вод довільної концентрації, знесолювати воду та доводити її до кондиції питної без використання будь-яких реагентів, вилучати цінні метали (срібло, золото, літій тощо) [46–49]. Створені розробки знайшли широке використання на підприємствах кольорової металургії, машинобудівництва, гальванічних виробництвах.

Досліджуючи утворення «нестехіометричних» сполук при розряді-іонізації іонів, Н. Д. Іванова та її колеги С. В. Іванов та Є. І. Болдирев запропонували інший варіант плівкової моделі електроосадження [50, 51]. Згідно цієї моделі на поверхні електрода реалізують т. зв. «біфункціональну» плівку, що має різну електронну та іонну провідність у різних частинах по товщині. Практичним результатом цих досліджень стало

створення нових гальванічних покриттів сполуками нестехіометричного складу.

Виконано великий обсяг електрохімічних досліджень, спрямованих на економію дорогоцінних металів (золота, срібла) при виготовленні інтегральних схем, мікропроцесорів та інших деталей для потреб мікроелектронної промисловості. На основі отриманих результатів було розроблено як нові склади технологічних розчинів для гальванічного осадження покриттів із золота та металів, що його замінюють, так і прогресивні методи їхнього нанесення (В. С. Кублановський, О. Л. Берсірова) [52–54].

Подальші дослідження в області електроосадження металів та гальванотехніки в Інституті тісно пов'язані з електрохімією координаційних сполук. В. С. Кублановський вперше сформулював та експериментально обґрунтував основні принципи визначення та утворення електрохімічно активних комплексів (ЕАК) і електрохімічно неактивних комплексів (ЕНАК) на електроді – ця теорія забезпечила умови управління електрохімічним процесом осадження металів із прогнозованими функціональними властивостями.

Наразі фахівці Інституту працюють над розробленням процесів швидкісного електрохімічного синтезу мультифункціональних (магнітних, електрокаталітичних, корозійно-, та зносостійких) щільних плівок наноструктурованих бінарних та тернарних сплавів M_1M_2 та $M_1M_2M_3$ (де M_1 – метали підгрупи заліза (Ni, Co, Fe), M_2 – тугоплавкі Mo, W, Re) з різних типів комплексних водних електролітів, із контролем складом і відтворюваною структурою (В. С. Кублановський, О. Л. Берсірова, Ю. С. Японцева та інші).

Фундаментальні результати з теорії електродних процесів, теорії електрохімічних активних комплексів, елементарного електрохімічного акту, масопереносу, фарадеївського імпедансу, перетворення енергії та інформації, методів дослідження електрохімічної кінетики було отримано в Інституті під керівництвом академіка О. В. Городиського та його учня і послідовника професора В. С. Кублановського.

Для аналізу та інтерпретації результатів вольтамперометричних досліджень, зокрема визначення істинної енергії активації електродного процесу та її залежності від температури, О. В. Городиський теоретично та експериментально обґрунтував концепцію «граничної перенапруги». Він довів, що кожен електрохімічну систему можна охарактеризувати так званою «граничною перенапругою», за якої реальна енергія активації електродного процесу дорівнює нулю, а сама система переходить в безактиваційну область. На сьогодні існування безактиваційних процесів доведено експериментально, отримало глибоке теоретичне обґрунтування [55].

Вперше в практиці досліджень електрохімічної кінетики співробітники Інституту В. І. Шаповал та В. Ф. Макогон експериментально підтвердили модельні уявлення всесвітньо відомого німецького вченого Х. Герішера (1951 р.) про імпеданс електродної реакції, в якій перенос заряду спряжений з хімічною реакцією в об'ємі розчину [56], а О. В. Городиський визначив його діагностичний критерій – різниця квадратів активної та ємнісної провідності не залежать від частоти [57]. В. В. Потоцька вперше показала, що за аналізу результатів імпедансної спектроскопії необхідно

враховувати шерехуватість електродної поверхні. Отримані результати дають можливість кількісно оцінювати її параметри (амплітуда, частота тощо), якщо відома константа швидкості гомогенної хімічної реакції [58].

Слід відмітити дослідження, які виконали в галузі полярографії Ю. К. Делімарський та О. В. Городиський [55]. Отримано узагальнене рівняння полярографічних кривих і запропоновано концепцію нестационарних полярографічних процесів, зроблено значний внесок у теорію зміннострумової полярографії, удосконалено різні види полярографії: інтегральної, осцилографічної, зміннострумової. Створений доробок забезпечив цінною інформацією про механізм і кінетику електродних процесів у розплавах, водних і неводних електролітах.

Заслужений авторитет та визнання міжнародного наукового загалу здобули результати досліджень, отримані членом-кореспондентом НАН України, д. т. н., проф. Л. І. Антроповим, його учнями та послідовниками: В. П. Чвіруком, О. В. Лінючевою, Ю. С. Герасименком, Д. А. Ткаленком, М. І. Донченко, І. С. Погребовою (Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України). Визнані електрохіміки світу Дж. Бокріс і Б. Конвей включили Л. І. Антропова до числа дванадцяти вчених, що створили фундамент сучасної електрохімії, а засновану ним електрохімічну школу – до найбільш авторитетних у світі [59].

Антропов Л. І. – автор фундаментальних розробок із питань будови подвійного електричного шару і кінетики електродних процесів, електрохімії органічних сполук і

електрокаталізу, корозії і захисту металів, наведеної ф-шкали потенціалів. Його багаторічний досвід у науковій та педагогічній роботі узагальнено в підручнику «Теоретична електрохімія», який чотири рази видавали російською (1965, 1969, 1975, 1984), двічі – англійською, а також французькою, китайською, угорською, а в 1993 р. – українською мовами. Наразі він є основним підручником для вищих навчальних закладів України. Наукові напрямки, засновані Л. І. Антроповим, розвивають його учні та послідовники: д. т. н., проф. Ю. С. Герасименко, Г. С. Васильєв, С. Н. Васильєва (електрохімічні методи визначення швидкості корозії металів) [60], д. т. н. М. І. Донченко, Т. І. Мотронюк, О. Г. Срібна, Д. Ю. Ущаповський, С. В. Фроленкова (дослідження в області гальванотехніки) [61, 62], проф. І. С. Погребова (теоретичні засади корозійного руйнування металів та створення інгібіторів корозії) [63], Ю. Ф. Фатеев, Л. Є. Срібний, В. Л. Ледовських [64].

Д. т. н., проф. В. П. Чвірук сформував новий науковий напрям – електрохімічні твердотільні системи з протонними та матричними електролітами і каркасними каталітично активними газодифузійними електродами, який наразі успішно розвиває д. т. н., проф. О. В. Лінючева, створюючи сучасні електрохімічні пристрої (сенсори, мікрогенератори) різного призначення [65, 66]. Результати фундаментальних досліджень використано для створення низки унікальних газових сенсорів та генераторів нового покоління, які перевищують кращі світові аналоги та знайшли широке практичне використання як в Україні, так і поза її межами для моніторингу екологічної безпеки довкілля (О. В. Лінючева, А. І. Куш-

мирук, О. І. Букет, О. В. Косоїн, Є. М. Завєрач, Ю. С. Мірошніченко).

Корозія та антикорозійні покриття. Вперше в Україні дослідження корозії металів започаткував М. М. Граціанський у 1936 р., для чого в Інституті було засновано дослідницьку лабораторію корозії та захисту металів [1, 67]. У ній вивчали питання корозійної стійкості металів та методи нанесення антикорозійних покриттів. Велику увагу приділяли дослідженням корозійних процесів залежно від явищ, які протікають на поверхні поділу фаз метал – корозійне середовище. М. М. Граціанський перший запропонував шкалу корозійної стійкості та розробив теорію, що пояснювала стійкість поверхневих сплавів, які утворюються.

На основі результатів фундаментальних досліджень анодних електродних процесів за великих густин струму було розроблено теорію електрополірування металів та сплавів (Г. П. Майтак, І. Д. Вдовенко). Було виявлено умови електролітичного одержання корозійностійких покриттів зі сплавів і запропоновано прогресивні методи електролітичного полірування металів і сплавів, які було впроваджено на багатьох підприємствах [68, 69].

Теоретичні та експериментальні дослідження І. Д. Вдовенка та його співробітників (О. І. Лісогор, Н. А. Перехрест, Л. І. Вакуленко, І. М. Юденкова) дозволили одержати нові дані та з'ясувати важливі характеристики анодного розчинення при електрохімічному обробленні металів. На основі отриманих результатів було розроблено наукові засади електрохімічного полірування нержавіючих, вуглецевих, високовуглецевих інструментальних сталей, сплавів хрому, міді, алюмінію, перевагу

яких визначає висока якість полірування, покращення механічних та трибологічних властивостей поверхні.

Створені науково-технічні рішення довели свою ефективність при спорудженні в Києві унікального монументу над Дніпром – символу Перемоги у Другій світовій війні. За підрахунками фахівців на поверхні монументу при монтажі було прокладено понад двадцять кілометрів зварних з'єднань, що виразно проявлялися на ній внаслідок утворення кольорів мінливості, пригару та окалини і псували загальний вигляд споруди. Розробки вчених (І. Д. Вдовенко, І. М. Юденкова, О. І. Лісогор) допомогли ліквідувати наслідки монтажу та надали поверхні монументу належний зовнішній вигляд, зберігши при цьому високу міцність зварних з'єднань. Ця подія не залишилася непоміченою не лише в Україні, але й поза її межами, про що свідчать публікації в центральній пресі тих часів (газета «Известия» від 12 травня 1981 р., № 110 (19786) «Монумент над Дніпром. Как создавалась в Киеве уникальная скульптура»).

Дослідження закономірностей інгібіторної дії органічних речовин на корозію металів дали можливість розробити і впровадити на промислових підприємствах ефективний спосіб виведення накипу з теплообмінної апаратури і зняття окалини з поверхні технологічного обладнання за допомогою за допомогою спеціально розроблених інгібіторних композицій (І. Д. Вдовенко, О. І. Лісогор, Н. А. Перехрест, Л. І. Вакуленко).

Результатом великого обсягу досліджень стали нові технологічні процеси та розчини електролітів для нанесення антикорозійних захисних покриттів металами та

сплавами, серед яких зокрема осадження товстих шарів цинку та кадмію, міді, срібла та золота для плат друкованого монтажу тощо (В. С. Кублановський, Н. Д. Іванова, А. Т. Васько, О. Г. Зарубицький). Останнім часом в Інституті працюють над створенням жароміцних, корозійностійких сплавів на основі Ni, Co і Fe, які призначені для роботи в екстремальних температурно-силових режимах за одночасного впливу агресивного середовища (В. С. Кублановський та співробітники) [70,71].

Розроблено технології очищення вод різного походження від важких металів, радіоактивних забруднень, поверхнево активних органічних речовин (ПАОР) та інших органічних забруднень, знезараження та дезінфекції води, утилізації рідких радіоактивних відходів методами електродеіонізації низькотемпературного плазмового електролізу та електролізу у псевдозрідженому стані провідних та непровідних часток (В. М. Беляков, В. С. Кублановський, О. М. Шваб, К. О. Каздобін) [72–75], а також електрохімічного вилучення радіонуклідів із металевих поверхонь технологічного обладнання атомних електростанцій (О. Г. Зарубицький, І. М. Юденкова, А. О. Омельчук) [76].

Знайдено оригінальне науково-технічне рішення регенерації, утилізації та рекуперації електролітів, що містять шестивалентний хром, які були успішно впроваджені у виробництво (С. С. Афонський) [77]. Розроблено низку ефективних складів екологічно безпечних безціаністих електролітів для потреб гальванотехніки і гідроелектрометалургії (В. С. Кублановський, О. Л. Берсірова, О. Г. Зарубицький, Б. П. Подафа, А. М. Малашок) [78,79].

Оригінальний напрям наукових досліджень у галузі електрохімії започатковано академіком НАН України В. Г. Кошечком (Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України), його учнями та послідовниками [80–82]. Його присвячено електронно-індукованій активації фреонів із використанням їх як фторалкілюючих агентів різних органічних та неорганічних субстратів. Вперше показано можливість електрохімічно активованого введення діоксиду вуглецю в галогенвмісні полімери, що відкриває привабливі перспективи отримання сополімерів акрилової кислоти з вінілгалогенідами. На особливу увагу заслуговують результати досліджень В. Г. Кошечка та його учнів з електрохімічної функціоналізації органічних субстратів за допомогою сірководню, що дозволяє синтезувати аліфатичні та органічні тіоли з високими виходами. Характерною і привабливою особливістю таких процесів є те, що синтез тіолів супроводжується утворенням водню.

Вперше (д. х. н., проф. Г. С. Шаповал, д. х. н., проф. О. А. Пуд, В. Г. Громова) відкрито явище електрохімічної відновлювальної деструкції полімерів, зроблено значний внесок у встановлення механізмів катодного відшарування полімерних захисних покриттів, моделювання реакцій з переносом електрона та визначення ефективності антиоксидантів у біосистемах, проведено електрохімічне моделювання реакцій кисневого стресу організму (Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України) [83].

Професор Євген Мусійович Скобець у 1954 р. (Українська сільсько-господарська академія) започаткував наукову школу

полярографічного аналізу біогеохімічних об'єктів. Доктор хімічних наук, професор Є. М. Скобець (1908–1981 р.р.) належав до блискучої плеяди українських електрохіміків, таких як В. О. Ізбеков, Ю. К. Делімарський, О. К. Кудра, М. О. Лошкар'єв, імена яких увійшли у скарбницю світової електрохімічної науки. Основою наукових пошуків вченого було розроблення теорії електродних процесів у водних розчинах і розплавах солей, дослідження теоретичних принципів полярографічних процесів [84].

Електрохімічна енергетика. У 1976 в Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського академіки НАН України В. Д. Походенко та В. Г. Кошечко вперше виявили [85], що в електрохімічних ланцюгах, які складаються з пари різноіменних радикалів, виникає електрорушійна сила, причому редокс-перетворення в таких системах мають зворотний характер. Виявлений ефект було використано для створення первинних та вторинних високовольтних джерел струму, в яких як електродні матеріали використовували стабільні радикали. Створене науково-технічне рішення на той час не мало аналогів і було запатентовано у високорозвинених країнах світу (США, Японія, ФРН, Великобританія) [86]. Виявлену здатність деяких аніон-радикалів запобігати деструкції органічних електролітів та корозії електродів у літєвих джерелах струму було використано для створення нових літєвих джерел струму з поліпшеними характеристиками, здатних працювати за низьких температур та в жорсткому імпульсному режимі. Ще одним напрямком у вирішенні питань електрохімічної енергетики стало створення нанокомпозиційних каталізаторів на основі електропровідних полімерів

для воднево-кисневих паливних елементів (В. Д. Походенко, В. Г. Кошечко, О. Ю. Посудієвський, Я. І. Курись та інші) [87].

У 1988 році в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського було організовано відділ первинних джерел струму, який очолив Д. А. Ткаленко. Співробітники відділу започаткували основи промислового виробництва катодних мас для літєвих ХДС на основі діоксиду мангану, виготовленого з вітчизняної сировини. Під керівництвом академіка А. В. Городиського, його учнів і послідовників Н. Д. Іванової, Є. І. Болдирева, С. В. Іванова, Г. В. Сокольського, Т. С. Псарьової, К. В. Філатова, І. С. Макеєвої, Н. Є. Власенко було розроблено унікальні методи електрохімічного синтезу порошків, а також наноструктурних плівок оксидів перехідних металів із розупорядкованою структурою, призначених в основному для використання як катодних матеріалів хімічних джерел струму (ХДС) та мініатюрних акумуляторів із високими питомими характеристиками [88].

У 1989 р. було засновано відділ перезаряджуваних джерел струму, який очолив доктор хімічних наук В. З. Барсуков. Співробітники відділу розробили теорію багаторівневої макрокінетики у динамічних системах ХДС із твердофазним реагентом, методи їхнього моделювання та оптимізації складу, показали перспективу використання в енергогенеруючих системах органічних матеріалів, зокрема електропровідних полімерів. Було запропоновано модель, що дозволяла пояснити аномально високі значення ємності подвійного шару та характер заряд-розрядних кривих електродів у системах з електропровідними полімерами. По суті отримані результати

заклали наукові основи для створення вітчизняних суперконденсаторів (О. В. Городиський, В. З. Барсуков, член-кореспондент НАН України Ю. А. Малетін та інші). На основі отриманих результатів було розроблено та впроваджено у виробництво 1,5-вольтові первинні літєві елементи для електронно-механічних годинників; 1,5 та 3,0 вольтові вторинні літєві елементи у парі з сонячними елементами для годинників та мікрокалькуляторів (С. П. Куксенко, В. В. Данилін, В. П. Луговий) [89, 90].

У 2016 р. в ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України було засновано лабораторію «Матеріали електрохімічної енергетики», яку очолив д. х. н. Ю. К. Пірський. За період існування в лабораторії розроблено низку каталізаторів для низькотемпературних водневокисневих паливних елементів і портативних електролізерів із протонпровідними мембранами для отримання водню та кисню (Ю. К. Пірський, Ф. Д. Манілевич, О. В. Гайдін, О. С. Крупеннікова, О. С. Тупчієнко, Т. М. Панчишин, А. В. Куций) [91, 92].

Розроблено технологію виготовлення новітніх мембрано-електродних блоків різних розмірів для низькотемпературних водневокисневих паливних елементів. На основі цієї технології на ПАО «ЕЛМІЗ» було організовано виробництво демонстраційних наборів до курсу «Електрохімічна енергетика» у вищих навчальних закладах та середній школі. Розроблено діючий лабораторний зразок низькотемпературної воднево-повітряної батареї ПК потужністю 5 Вт [93].

З метою зменшення питомих витрат електроенергії для електролітичного отримання водню було розроблено низку катодних матеріалів із невеликою перенапругою

виділення водню як із кислих, так і лужних розчинів, а також методів електрохімічного та термічного модифікування поверхонь сталевих та нікелевих електродів (Л. Х. Козін, Ф. Д. Манілевич, О. І. Лісогор, А. В. Куций) [94, 95].

Подальшого розвитку набув започаткований проф. Л. Х. Козіним метод отримання водню розкладом води за кімнатних температур за допомогою активованих сплавів алюмінію та магнію, що має перспективу практичного використання для створення портативних генераторів водню для живлення воднево-повітряних паливних елементів (Ю. К. Пірський, С. Г. Гончаренко, Ф. Д. Манілевич, А. В. Куций, Б. І. Данильцев) [96, 97].

Наразі дослідження зі створення електродних та електролітних матеріалів для хімічних джерел струму, суперконденсаторів нового покоління інтенсивно виконують у багатьох наукових центрах Києва: академік НАН України М. Т. Картель, д. х. н. Ю. А. Тарасенко та С. П. Куксенко [98], член-кореспондент НАН України Ю. А. Малетін (Інститут сорбції та ендоекології НАН України) [99], д. х. н. С. О. Кириллов, Н. І. Глоба, В. А. Сірош, Г. В. Потапенко (Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України) [100], проф. В. З. Барсуков, його учні та послідовники В. Г. Хоменко, К. В. Лихницький (Київський національний університет технологій та дизайну) [101].

Електрохімічні сенсори кисню та токсичних елементів. Розроблення електрохімічних сенсорів започаткували учні та послідовники академіка О. В. Городиського – член-кореспондент НАН України Г. Я. Колбасов та В. С. Воробець із метою створення матеріалів і діючих макетів сен-

сорів кисню, розчиненого в рідких середовищах, зокрема в біологічних рідинах [102]. Було розроблено сенсори амперметричного типу нового покоління, які, на відміну від відомих, не містять дорогоцінних металів (золота, платини тощо) та мембран, що зменшують їхню швидкодію, але забезпечують більш високу точність визначення за значно менший проміжок часу. Для діагностики гострих отруєнь токсичними елементами (Se, Cr, Co, Pb тощо), а також визначення у крові чи іншому біологічному середовищі концентрації кисню з метою запобігання швидкій гіпоксії створено спеціальні мультисенсори, що працюють за принципом інверсійної вольтамперометрії [103]. Чутливість розроблених індикаторних електродів до багатьох елементів у рідинах вища, ніж їхня гранично допустима концентрація. Створені технічні рішення успішно пройшли випробування, результати яких показали перспективу їхнього практичного використання.

Електрохімія твердих електролітів. За здатністю проводити електричний струм до неводних та розплавлених електролітів наближаються тверді електроліти. Ця властивість також не залишилася поза увагою учнів та послідовників академіка В. О. Плотнікова. В середині 20-х років минулого століття об'єктом досліджень співробітника Хімічної лабораторії молодшого лаборанта (на той час) П. З. Фішера була провідність солей, сульфідів та оксидів деяких металів та сумішей на їхній основі у твердому стані. Він встановив, що переважна більшість досліджених зразків за температур, близьких до кімнатної, проводить електричний струм (як постійний, так і змінний), причому зі збільшенням температури їхня провідність

зростає. Провідність сумішей досліджених класів сполук не є адитивною величиною, залежить від природи сполуки та її вмісту у сумішах. На ізотермах електропровідності переважної більшості бінарних сольових систем реєструються максимуми, характерні для бінарних систем неводних електrolітів, що може свідчити про утворення високопровідних твердих фаз [104, 105].

Академік Ю. К. Делімарський з колегами одними з перших показали, що для досліджень та аналізу явищ масопереносу в твердих електролітах цілком придатні методи вольтамперометрії. Використовуючи метод вектор-полярографії вони продемонстрували не лише можливість виявлення електрохімічних редокс-процесів у матриці твердого електроліту, а й кількісної оцінки вмісту електроактивного компонента, що бере участь у ньому [106]. На вектор-полярограмах твердих електролітів, що містять катіони металів, які здатні відновлюватися на катоді, реєструються сигнали, амплітуда яких знаходиться в прямій пропорційній залежності від їхньої концентрації, а потенціал відповідає значенням, за яких відбувається відновлення катіону у розплавах.

Аналізуючи провідність твердих електролітів А. Ф. Поліщук зі своїми співробітниками (Т. А. Тішура, А. М. Бударіна, Т. М. Шурхал, Н. А. Ромащенко) звернули увагу на те, що існує певний взаємозв'язок між структурними особливостями, термодинамічними та транспортними властивостями високопровідних фаз у твердому стані. Перехід твердої фази у провідний, тим паче високопровідний стан, пов'язано з великими енергетичними змінами, що робить таке перетворення подібним до

процесу плавлення. При утворенні кристалічної твердої фази з високою йонною провідністю, як правило, відбувається перехід від менш симетричної ґратки до більш симетричної, при цьому перетворення в катіонній та аніонній підґратках є прямо протилежними. Якщо аніонна підґратка утворює структуру з високою симетрією, то катіонна зазнає розупорядкування, що аналогічне тому, яке відбувається при плавленні. Ця обставина зумовлює статистичний розподіл катіонів за доступними позиціями, кількість яких значно перевищує наявну кількість катіонів. Зазвичай зміни ентропії та ентальпії таких поліморфних переходів набагато більші або співставні зі змінами аналогічних параметрів при плавленні, а теплоємність утвореної високопровідної фази не залежить від температури [107, 108].

У наші дні систематичні дослідження твердих електролітів різного складу та структури виконують у відділі «Хімія твердого тіла», який очолює академік НАН України А. Г. Білоус.

Вперше синтезовано нові літійпровідні матеріали на основі складних оксидів титану, ніобію і танталу зі структурою дефектного перовськіту (Гавриленко О. М., Кобилянська С. Д., В'юнов О. І.). Наявність значної кількості вакансій та структурних каналів у ніобатах і танталатах лантану зі структурою дефектного перовськіту створює широкі можливості для модифікації вказаних структур із метою реалізації в них швидкого йонного транспорту та створення на їхній основі Li^+ -провідних твердих електролітів із високою ($\sigma \sim 10^{-3}$ - 10^{-5} См·см⁻¹) уніполярною провідністю за катіонами літію вже за кімнатної температури.

Створені матеріали та структури мають перспективу практичного використання в твердотільних літієвих акумуляторах (літій-іонних і літій-повітряних) нового покоління та рН-сенсорах для харчової промисловості. Порівняно з відомими зразками літієві джерела струму, створені на основі нових провідних матеріалів, забезпечують більш високу питому густину енергії, широкий температурний інтервал безпечної експлуатації та меншу собівартість виготовлення. Розроблені багатошарові тверді електролітні композиції на основі титанатів лантану-літію і плівки LIPON ($\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$) забезпечують високу безпеку використання літієвих анодів, що сприяє суттєвому підвищенню питомих характеристик твердотільних літієвих акумуляторів [109].

На основі оксиду цирконію, стабілізованого складними оксидами скандію-церію, створено нові електролітні та електродні матеріали, у тому числі багатошарові структури, для низькотемпературної (600 °C) паливної комірки. Разом із командою з Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України розроблено низькотемпературну керамічну паливну комірку, яка порівняно з комерційними аналогами має в півтора рази вищу питому потужність. (А. Г. Білоус, О. І. В'юнов, О. І. Янчевський, Л. Л. Коваленко, С. О. Солопан) [110].

У відділі електрохімії та технології неорганічних матеріалів, який очолює член-кореспондент НАН України А. О. Омельчук, досліджують транспортні властивості фторидпровідних фаз, які мають перспективу використання не лише в хімічних джерелах

струму, в тому числі і в літієвих, а й в сенсорах, йон-селективних електродах, генераторах фтору тощо. За оцінками фахівців питома енергія хімічних джерел струму, в яких перенос заряду між електродами реалізують за допомогою іонів фтору, залежно від комбінації електродних та електролітних матеріалів може бути співставною, або й більшою за питому енергію деяких літієвих джерел струму.

Вперше виявлено (Ю. В. Погоренко, Р. М. Пшеничний), що у фторидпровідних фазах флюоритової, тісонітової та гагариної структур аніони фтору в аніонній підґратці займають три статистичні структурно-нееквівалентні позиції, які відрізняються одна від одної локальним оточенням та довжиною зв'язку М-Ф. Уніполярну провідність забезпечують найбільш рухливі міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зростає з підвищенням температури і є найвищою у фторидпровідних фазах флюоритових структур, ізотипних $\beta\text{-PbSnF}_4$ [111,112].

ВИСНОВКИ. Заслужений авторитет та світове визнання Київській електрохімічній школі здобули результати фундаментальних досліджень у галузі електрохімічної науки, що охоплюють широке коло наукових напрямів: розплавлені та тверді електроліти, водні та неводні розчини електролітів, кінетика електродних процесів, піро- та гідрометалургія, фінішне оброблення поверхні металів, гальванотехніка, електрохімічний синтез, електрохімічна енергетика, екологія, електрохімічні сенсори, фотоелектрохімія.

SCIENTIFIC ELECTROCHEMICAL SCHOOL OF KYIV

V.I. Pekhnyo¹, A.O. Omel'chuk¹,
O.V. Linyucheva²

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry,
VI Vernadsky National Academy of Sciences of
Ukraine,*

²*National Technical University of Ukraine "Igor
Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" MES of
Ukraine*

Email: omelchuk@ionc.kiev.ua

An overview dedicates to the directions of scientific research and achieved results in the field of electrochemistry, initiated by scientific institutions and in higher educational institutions of Kyiv. Academician O.V. Plotnikov is the forerunner of the world-known Kyiv School of Electrochemistry, formed in the last century's twenties: M.I. Usanovych, V.O. Izbekov, Ya.A. Fialkov, Yu.K. Delimarskyi, I.A. Sheka, and many other scientists known to the general scientific community. O.V. Plotnikov and his followers are one of the first to attempt to combine the most progressive theoretical provisions on electrolytic dissociation, the chemical theory of solutions, and the chemistry of complex compounds for that time. World achievements of the Kyiv School of Electrochemistry were provided by the results of such fundamental research as the chemical theory of solutions, acid-base interactions (Usanovich's theory), the structure of the electric double layer (the Yesin-Markov effect, the reduced Antropov scale of potentials), physical chemistry and electrochemistry of molten electrolytes, kinetics electrode processes, electrometallurgy, electrochemical

materials science, electrochemical power engineering. Representatives of our School significantly expanded the knowledge of mass transfer in electrochemical systems with molten electrolytes (the phenomenon of the transfer of metals from the anode to the cathode). New technological processes of obtaining and refining heavy non-ferrous metals (bismuth, lead, indium, etc.), finishing metal surfaces, extraction of radionuclides, electroplating technology, and environmental monitoring have been introduced into the practice of industrial production. Research in electrochemical materials science is closely connected to solving the problems of electrochemical energy, particularly, the creation of new sources of current, including solid-state, hydrogen generators, and converters of solar energy into electrical power. The studies of electrochemical aspects of the extraction of some refractory metals from natural raw materials, the creation of new materials with specified functional properties, catalysts, and electrocatalysts, the latest galvanic coatings, electrode and electrolyte materials for chemical current sources and supercapacitors, valuable inorganic compounds, metal and carbon nanophases, corrosion inhibitors are expanding the scientific direction of electrochemical materials science.

Keywords: scientific school, electrochemistry, electrolytes, aqueous and non-aqueous solutions, solid and molten state.

ЛІТЕРАТУРА

1. Плотніков В. О., Балясний С. С. Історія Інституту Хемії Академії наук УРСР. *Записки Інституту Хемії Академії наук УРСР*, 1937. 4 (3). Р. 219–230.

2. Плотніков В.О. Роботи лабораторії неводних розчинів. *Записки Інституту Хемії Академії наук УРСР*, 1947. **9** (3) Р. 315–327.
3. Рабинович М. А. Природа электролитической диссоциации. *Укр. хем. журн.*, 1928. **3**. С. 237–433.
4. Клочко М. А. Электролитическая проводимость жидких систем. – В книге: Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М. – Л.: Из-во НАН СССР, 1940. С. 342–421.
5. Усанович М. І. Природа електролітів у неводних розчинах. *Збірник, присвячений 35-літтю наукової діяльності акад. Володимира Олександровича Плотнікова 1899–1934*. Київ: вид-во УСРР, 1936. С. 69–132.
6. Фиалков Я. А. Исследования в области комплексных соединений галогенидов алюминия и полигалогенидов. *Успехи химии*, 1946. **15** (4). С. 485–519.
7. Плотников В. А., Шека И. А., Янкелевич З. А. Электрохимическое и криоскопическое исследование систем: бромистый алюминий – бромиды лития, меди, серебра и растворители – безол, толуол, ксилол. *ЖОХ*, 1933. **3** (4). С. 481–499.
8. Шека І. А., Янкелевич З. А. Фізико-хімічні властивості неводних розчинів. *Вісник АН УСРР*, 1934. 2. С. 51–64.
9. Plotnikov W.A., Fortunatov N.S., Maschovetz W.P. Eleltrolytisches Raffinieren des Aluminiums und Aluminieren in einer AlCl_3 – NaCl Schmelze. *Z. Elektroch.*, 1931. **37** (2). Р. 83–88.
10. Плотников В. О. Роботи лабораторії неводних розчинів. *Записки інституту хімії Академії наук УРСР*, 1947. **9** (3). С. 315–327.
11. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. Москва: Металлургиздат, 1960. 326 с.
12. Зарубицкий О. Г., Делимарский Ю. К. Электролитическое рафинирование тяжелых цветных металлов в ионных расплавах. Москва: Металлургиздат, 1975. 248 с.
13. Делимарский Ю. К., Городыский А. В., Зарубицкий О. Г., Шаповал В. И., Панов Э. В. Электродные процессы в ионных расплавах. Киев: Наукова думка, 1975. 136 с.
14. Делимарский Ю. К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов. Москва: Металлургия, 1986. 224 с.
15. Открытие №155 СССР. Явление переноса металла с катода на анод при электролизе ионных расплавов. / Ю. К. Делимарский, О. Г. Зарубицкий, В. Г. Будник (СССР); ИОНХ. – № ОТ-7591; Заявлено 30.03.70; Приоритет 27.12.60; Зарегистрировано 27.02.75; Опубл. 30.06.75. Бюл. № 24. – 3 с.
16. Omel'chuk A.A., Zarubitskii O.G. Metal transfer through porous auxiliary electrode in molten electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1999. **44**. Р. 1779–1787.
17. Омельчук А. О. Мікроміжполюсні електрохімічні процеси та технології в іонних розплавах. *Укр. хім. журн.*, 2001. **67** (7). С. 37–43.
18. Омельчук А. А. Технология и электрохимия неорганических материалов. *Укр. хим. журн.*, 2004. **70** (7) С. 45–51.
19. Omel'chuk A.A., Zarubitskii O.G., Volkov S.V. Modern electrochemical processes and technologies in ionic melts. *Journal of Mining and Metallurgy*, 2003. **39** (1–2) Р. 93–107.
20. Omel'chuk A.A., Zarubitskii O.G., Opanasyuk V.P., Zakharchenko N.F. and Dýakov V.Ye. Behaviour of multicomponent lead-tin alloys under cathodic polarization in a sodium hydroxide melt. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003. **33**. Р. 519–524.
21. Омельчук А. А. Электрохимическое рафинирование тяжелых цветных металлов в расплавленных электролитах. *Электрохимия*, 2010. **46** (6). Р. 723–734.
22. Зарубицкий О. Г. Очистка металлов в расплавах щелочей. Москва: Металлургия, 1981. 124 с.
23. Омельчук А. А. Перенос металлов при тонкослойном электролизе в расплавленных

- электролитах. *ЖПХ*, 1993. **66** (8). С. 1704–1709.
24. Omel'chuk A.A., Zarubitskii O.G., Gorbach V.N., D'yakov V.E. Electrochemical refining of tin through thin-layers of molten electrolytes. *J. Appl. Electrochemistry*, 1996. **26** (3). P. 277–281.
25. Омельчук А. А. Тонкослойный электролиз в расплавленных электролитах. *Электрохимия*, 2007. **43** (9). С. 1007–1015.
26. Volkov S.V., Omelchuk A.A., Azhazha V.M., Bakai A.S. Corrosion stability of irradiated Hastelloy-type alloys in molten NaF-ZrF₄ mixture. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2006. **9**. P. 305–311.
27. Великанов А. А. Полупроводниковые свойства расплавленных сульфидов. Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск, 1969. **18**. С. 143–177.
28. Великанов А. А. Научные основы нового способа переработки промышленного сырья цветной металлургии. *Ионные расплавы*. Киев: Наукова думка, 1976. **3**. С. 97–108.
29. Способ получения водовода: а.с 1025184 СССР: С25с В1/02. № 3304760/23-26; заявл. 27.05.1981; зарегистр. 22.02.1983. 6 с.
30. Зарубицкий О. Г. Электрохимическое выделение и окисление водорода в гидратированных гидроксидных расплавах. *Ж. прикл. хим.*, 1995. **68** (5). С. 718–726.
31. Омельчук А. О., Грицай Л. В. Електрохімічне відновлення діоксиду цирконію в хлоридно-оксидних розплавах. *Доповіди НАН України*, 2019. (1). С. 63–71.
32. Bosenko O.V., Kuleshov S.V., Bykov V.N., Omel'chuk A.O. Electrochemical reduction of tungsten(VI) oxide from an eutectic melt CaCl₂-NaCl under potentiostatic conditions. *J. Serb. Chem. Soc.*, 2022. **87** (3). P. 1–11.
33. Volkov S.V., Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochimica Acta*, 2016. **211**. P. 343–355.
34. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.A., Soloviev V.V., Solovyova N.V., Cationic catalysis during the discharge of carbonate anions in molten salts. *ECS Transactions*, 2020. **98**, (10). P. 317–331.
35. Novoselova I.A., Skryptun I.N., Omelchuk A.A. and Soloviev V.V. Cationic Electrocatalysis in Effecting the Electrosynthesis of Tungsten Carbide Nanopowders in Molten Salts – Chapter in the book: “Methods of Electrocatalysis: Advanced Materials and Allied Applications” – Editors: Inamuddin, Rajender Boddula, Abdullah M. Asiri – Springer Nature Switzerland AG, 2020. P. 221–239. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-27161-9>
36. Кудра О. К. Про чорні катодні осади. *Зап. Інст. хімії АН УРСР*, 1937. **4** (1). С. 49–56.
37. Кудра О. К., Гитман Е. Б. Электролитическое получение металлических порошков. Киев: Изд-во АН УССР, 1952. 144 с.
38. Зосимович Д. П., Шваб Н. А. Электрохимическое получение марганца высокой чистоты. *Электрохимия марганца*. Тбилиси: Мецниереба, 1967. **3**. С. 256–261.
39. Натансон Э. М. Коллоидные металлы. Киев: Изд-во АН УССР, 1959. 347 с.
40. Васько А. Т. Электрохимия вольфрама. Киев: Техніка, 1969. 164 с.
41. Васько А. Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наук. думка, 1977. 170 с.
42. Васько А. Т., Ковач С. К. Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983. 160 с.
43. Колбасов Г. Я., Городыский А. В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник – электролит. Киев: Наукова думка, 1993. 192 с.
44. Кузьмінський Є. В., Колбасов Г. Я., Тевтуль Я. Ю., Голуб Н. Б. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії. Київ: Академперіодика, 2002. 182 с.
45. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk

- I.A., Dovbeshko G.I., Khyzhun O.Y., Strelchuk V.V., Kolbasov G.Ya. A Facile Electrochemical Method for Graphene Nanoplatelets Preparation Using Multi-walled Carbon Nanotubes. *Fuel cells*, 2019. **19** (3). P. 202–210.
46. Kazdobin K., Shvab N., Tsapakh S. Scaling-up of Fluidized Bed Electrochemical Reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2000. **79** (3). P. 203–209.
47. Каздобин К. А. Электрохимическое поведение и применение электрохимических реакторов с динамическими слоями частиц. *Укр. хим. журн.*, 2000. **66** (5). С. 46–48.
48. Shvab N.A., Stefaniak N.S., Kazdobin K.A., Wragg A.A Mass transfer in fluidised beds of inert particles. I. The role of collision currents in mass transfer to the electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000. **30** (11). P. 1285–1292.
49. Shvab N.A., Stefaniak N.S., Kazdobin K.A., Wragg A.A Mass transfer in fluidised beds of inert particles. II. Effect of Particle Size and Density. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000. **30**, (11). P. 293–1298.
50. Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И. Соединения фтора в гальванотехнике. К.: Наукова думка, 1986. 240 с.
51. Иванова Н. Д., Иванов С. В., Болдырев Е. И. Фторсодержащие растворы для осаждения сплавов и обработки материалов. Киев: Наук. думка, 1987. 160 с.
52. Черненко В. И., Литовченко К. И., Папанова И. И. Прогрессивные импульсные и переменноточковые режимы электролиза. Киев: Наук. думка, 1986. 176 с.
53. Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанова И. И., Литовченко К. И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. Киев: Наук. думка, 1995. 199 с.
54. Костин Н. А., Кублановский В. С. Импульсный электролиз сплавов. Киев: Наук. думка, 1996. 200 с.
55. Городиский А. В. Вольтамперометрия. К.: Наукова думка, 1988. 176 с.
56. Шаповал В. И., Макогон В. Ф. Влияние кислородных ионов на импеданс системы Ni/Ni²⁺ в расплаве KCl–LiCl. *Электрохимия*, 1974. **10** (8). С. 245–249.
57. Городынский А. В., Манжос А. Н., Бабак Е. А. О методе расчета и диагностическом критерии импеданса Геришера. *Электрохимия*, 1982. **18** (8). С. 1087–1089.
58. Pototskaya V.V., Gichan O.I. On the theory of the generalized Gerischer impedance for an electrode with modeling roughness. *Electrochimica Acta*, 2017. **235**. P. 583–594.
59. http://info.electrochemistry.kpi.ua/mater-ali-rozd-lu-naukova-robotu/naukova-shkola_uk
60. Vasylyev H.S., Herasymenko Yu.S. Corrosion meters of new generation based on the improved method of polarization resistance. *Materials Science*. 2017. **52** (5). 722–731.
61. Донченко М. И., Срибная О. Г., Маркосян Г. Н. Особенности метода внутреннего электролиза при нанесении покрытий на пассивирующиеся металлы. *Электрохимия*. 1995. **31** (1). С. 143–148.
62. Донченко М. И., Мотронюк Т. И. Катодная и анодная защита металлов от коррозии в гальванических процессах. *Защита металлов*. 1997. **33** (2). С. 205–207.
63. Погребова І. С. Інгібітори корозії металів. Київ: Хай-Тек Прес, 2012. 295 с.
64. Ledovs'kykh V.M., Vyshnev's'ka Y.P., Brazhnyk I.V., Levchenko S.V. Development and optimization of synergistic compositions for the corrosion protection of steel in neutral and acid media. *Materials Science*. 2017. **52** (5). P. 634–642.
65. Chviruk V.P., Linyucheva O.V., Buket A.I. On the nature of transition processes in ammetric gas sensors based on solid proton electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1997, **42**(20–22). P. 3155–3165.
66. Чвирук В. П., Недашковский В. А., Линючева О. В., Букет А. И. Массоперенос в амперометрических газовых сенсорах. *Электрохимия*. 2006. **42** (1). С. 71–80.
67. Думанський А. В., Делімарський Ю. К. Ис-

- торія Інституту загальної та неорганічної хімії Академії наук УРСР. *Записки Інституту хімії Академії наук УРСР*. 1947. **9** (1). С. 295–314.
68. Супрунчук В. К., Вдовенко І. Д., Канченко Л. П., Супрунчук В. В., Чернегова І. К. Захист від корозії цукрових заводів. Київ: Техніка, 1972. 241 с.
69. Беспалько О. П., Вдовенко І. Д. Электроосаждение металлов и сплавов из затратных электролитов. Киев: Наук. думка, 1971. 132 с.
70. Yapontseva, Yu. S., Maltseva, T.V., Kublanovsky V.S. Corrosion Properties of Electrolytic Coatings Based on CoW, CoRe, and CoWRe Alloys. *Materials Science*. 2021. **56** (5). P. 649–653.
71. Yapontseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Maltseva T.V., Gorobets O.V., Gerasimenko R.S., Vyshnevskiy O.A. Effect of Magnetic Field on Electrodeposition and Properties of Cobalt Superalloys. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022. **169**. 062507. DOI:10.1149/1945-7111/ac7898.
72. Grevillot G., Dziaz'ko J.S., Kazdobin K.A., Belyakov V.N. The Electrochemically Controlled Sorption of d-Metal Cations by Ion Exchangers, based on Titanium Phosphate. *J. Solid State Electrochem.* 1999. **3** (2). P. 111–116.
73. Kazdobin K.A., Shvab N.A., Tsapakh S.V. Scaling-up of Fluidized Bed Electrochemical Reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2000. **79** (3). P. 203–209.
74. Стусь В. П., Кравченко А. В., Кублановский В. С., Величенко А. Б. Экологически безопасные кислородсодержащие окислители и их роль в защите человека от техногенных и биологических загрязнений. Днепропетровск: ООО Акцент ПП, 2012. 331 с.
75. Пивоваров Л. А., Кравченко А. В., Стусь В. П., Кублановский В. С. Санитарно-микробиологическая и гигиеническая оценка водных сред, обработанных холодной плазмой. Днепропетровск: Пороги, 2009. 126 с.
76. Омельчук А. О., Юденкова І. М., Шевель В. М. Електрохімічна дезактивація технологічного обладнання, забрудненого радіонуклідами. *Наука та інновації*. 2012. **8** (1). С. 77–86.
77. Афонский С. С., Губская Е. С., Скрипник С. В. Извлечение хрома (VI) из разбавленных хромсодержащих растворов гальванического производства. Экотехнологии и ресурсосбережение. 1998 (1). С. 61–63.
78. Берсирова О. Л., Бык С. В., Кублановский В. С. Электроосаждение серебра. Киев: МИЦ Мединформ, 2013. 168 с.
79. Зарубицкий О. Г., Малашок А. Н. Разработка и внедрение технологии серебрения из иодидных электролитов. Совершенствование прогрессивных видов электрохимических покрытий и передовой опыт внедрения. Москва: Деп в ВНИИЭСМ, 23.03. 1989, № 1751, серия 23, вып. 5.
80. Pokhodenko V.D., Koshechko V.G. Ion radicals and free radicals in the processes of CO₂, SO₂, NO and freons to valuable organic products. *Free radicals in biology and environment*. Ed. by F. Minisci. The Netherland: Kluwer Acad. Publ., NATO ASI ser., 1997. **27**. 145–159.
81. Кошечко В. Г., Титов В. Е., Парамонов П. Б. Электрокатализ восстановления 1,1,2-трифтортрихлорэтана (фреон 113) внешнесферными медиаторами переноса электронов. *Теорет и эксперим. химия*, 2001. **37** (2) С. 89–94.
82. Кошечко В. Г., Походенко В. Д. Электрохимическая активация фреонов с использованием медиаторов переноса электронов. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2001. (11). С. 1843–1849.
83. Пуд А. А., Шаповал Г. С. Электрохимическое разложение твердых полимеров на катоде. *Электрохимия*. 1992. **28** (4) С. 654–668.
84. Делимарский Ю. К., Скобец Е. М. Полярграфия на твердых электродах. Киев: Техника, 1970. 220 с.

85. Походенко В. Д., Кошечко В. Г., Барчук В. И. Возникновение ЭДС в одноэлектронных окислительно-восстановительных реакциях стабильных радикалов. *Теорет и эксперим. химия*. 1976. **12** (2). С. 276–277.
86. Chemical Power Supply: пат. 4397922 США: НО1М 10/40; № 305810; заявл. 25.09. 1981; опубл. 09.08. 1983.
87. Курьсь Я. И., Нетяга Н. С., Кошечко В. Г., Походенко В. Д. Наноккомпозит полианилин/12-фосфорвольфрамовая кислота/V2O5 и его платиносодержащий аналог – электрокатализаторы восстановления кислорода. *Теорет и эксперим. химия*. 2007. **43** (5). С. 307–314.
88. Ivanova N.D., Gorodyskii A.V., Boldyrev Ye.I., Mishchenko A.B., Filatov K.V. Cathodic Materials Based on Oxides of Different Compositions for High-Amperage Lithium Batteries and their Conductivity. *6th Intern. Meet. Lithium Batteries, Munster, May 10–15, 1992*. Extend. Abstr. Munster: 1992. P. 407–408.
89. Городынский А. В., Белецкий В. М., Чмиленко Н. А., Бодачевский Ф. А., Ткаленко Д. А. Разработка дисковых и цилиндрических источников тока с электродами из лития и его сплавов. *III Всесоюзн. научн. конф-я по электрохимической энергетике. Москва, 19–21 октября 1989*. Тезисы докл., 1989. С. 5–6.
90. Barsukov V.Z., Dunovskii S.A., Gorodyskii A.V., Dmitrenko V.E. The usage perspective of monomeric and polymeric active organic materials in the chemical recharges batteries. *40th ISE Meeting. Kyoto, Japan, 1989 September 17–22*. Extend. Abstr. Kyoto: 1989. **2**. P. 1241–1242.
91. Pirsky Yu., Murafa N., Korduban A. M., Šubrt J. Nanostructured catalysts for oxygen electroreduction based on bimetallic monoethanolamine complexes of Co(III) and Ni(II). *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014. **44** (10). P. 1193–1203.
92. Ivanenko I., Voronova A., Astrelin I., Krupennikova O., Pirsky Y. Ni-, Co-spinels: synthesis, structure and properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2019. **689** (1). P. 72–82.
93. Пірський Ю. К., Манілевич Ф. Д., Панчишин Т. М., Колосовський Я. В. Мембранно-електродний блок для воднево-повітряного паливного елемента з протон-обмінною мембраною. *XXI міжнародна науково-практична конференція "Відновлювана енергетика та енергоефективність у XXI столітті" 14–15 травня 2020 року*. Київ: Матер. конференції, 2020. С. 224–227.
94. Manilevich F.D., Kozin L.F., Mashkova N.V., Kutsyi A.V. Regularities of hydrogen evolution on steel cathodes covered with galvanic nickel coatings containing vanadium-pentoxide inclusions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014. **50** (2). P. 178–182.
95. Manilevich F.D., Lisogor A.I., Kozin L.F. Regularities of cathodic hydrogen evolution at an electrolytic Co-V alloy and its components. *Research & Reviews in Electrochemistry*. 2014. **5** (5): P. 124–133.
96. Kozin L.F., Volkov S.V., Goncharenko S.G., Permyakov V.V., Danil'tsev B.I. Kinetics and Mechanism of Interaction of Aluminum and Magnesium of Al–Mg–Bi Ternary System with Water. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. **47** (2). P. 171–180.
97. Manilevich F.D., Pirsky Yu.K., Danil'tsev B.I., B.I. Kutsyi B.I., Yartys V.A. Studies of hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga–In–Sn eutectic alloy, bismuth or antimony. *Physicochemical Mechanics of Materials*. 2019. **55** (4). P. 69–80.
98. Куксенко С. П., Коваленко И. О., Тарасенко Ю. А., Картель Н. Т. Наноккомпозит кремний-углерод для гибридных электродов литий-ионных аккумуляторов. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. (4). P. 299–303.

99. Малетін Ю. А., Стрижакова Н. Г., Зелінський С. О., Гоженко О. В., Стрелко В. В. Суперконденсатори – накопичувачі електричної енергії з використанням нанорозмірних вуглецевих матеріалів. *Вісн. НАН України*, 2011. (12). С. 23–29.
100. Potapenko A.V., Kirilov S.A. Enhancing high-rate electrochemical properties of LiMn_2O_4 in a $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Electrochim. Acta*. 2017. **248**. P. 9–16.
101. Khomenko V.G., Barsukov V.Z/, Doninger J.E., Barsukov I.V. Lithium-ion batteries based on carbon–silicon–graphite composite anodes. *Journal of Power Sources*. 2007. **165** (2). P. 598–608.
102. Колбасов Г. Я., Воробець В. С., Блінкова Л. В., Карпенко С. В., Обловатна С. Я. Електроди на основі нанотрубок TiO_2 для електрохімічного сенсора розчиненого кисню // *Сенсорная электроника и микросистемные технологии*. 2012. **3** (9). С. 39–42.
103. Воробець В. С., Фоманюк С. С., Колбасов Г. Я., Смірнова Н. П., Ліннік О. П. Визначення концентрації Cu (II) у водному середовищі з використанням інверсійного електрохімічного методу. *Укр. хім. журн.* 2019. **85** (7). С. 24–30.
104. Fischer P. Über die elektrische Leitfähigkeit von festen Oxydgemischen. *Zeit. fur Elektrochemie*. 1926. **32** (3). P. 136–143.
105. Fischer P. Über die elektrische Leitfähigkeit von festen Oxydgemischen. *Zeit. fur Elektrochemie*. 1926. **32** (11). P. 538–543.
106. Делимарский Ю. К., Туманова Н. Х., Приходько М. У. Применение вектор-полярографии для изучения твердых электролитов. *Электрохимия*. 1970. **6** (8). С. 760–1242.
107. Полищук А. Ф., Шурхал Т. М., Ромащенко Н. А. Электропроводность сульфатов щелочных металлов в кристаллическом и расплавленном состоянии. *Укр. хім. журн.* 1973. **39** (8). С. 760–767;
108. Полищук А. Ф., Тишура Т. А., Бударина А. Н. Природа фазових переходов у сульфатов щелочных металлов. *Укр. хім. журн.* 1974. **40** (2). С. 120–123.
109. Білоус А. Г., Кобилянська С. Д. Оксидные литий проводящие твердые электролиты. Киев: Наукова думка, 2018. 318 с.
110. Янчевский О. З., Коваленко Л. Л., Белоус А. Г. Допирование скандийсодержащих твердых электролитов на основе диоксида циркония оксидами железа, церия и меди. *Неорганические материалы*. 2016. **52** (3). С. 301–308.
111. Погоренко Ю. В., Пшеничний Р. М., Омельчук А. О., Трачевський В. В. Синтез та провідні властивості твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{Ln} - \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd}$). *Укр. хім. журн.* 2016. **82** (11). С. 33–43.
112. Pohorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Pavlenko T.V., Omelchuk A.O., Trachevskii V.V. Fluoride ion conductivity of solid solutions $\text{K}_x\text{Pb}_{(0.86-x)}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{(4-x)}$. *J. Serb. Chem. Soc.* 2021. **86** (9). P. 845–857.

REFERENCES

1. Plotnikov V.O., Balyasnyy S.S. History of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. *Memoirs of the Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*. 1937. **4** (3): 219–230 (in Ukrainian).
2. Plotnikov V.O., Works of the laboratory of non-aqueous solutions. *Memoirs of the Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*. 1947. **9** (3): 315–327 (in Ukrainian).
3. Rabinovich M.A. The nature of electrolytic dissociation. *Ukr. Chem. Journ.* 1928. **3**: 237–433 (in Russian).
4. Klochko M.A. Electrolytic conductivity of liquid systems. (In book: Kurnakov N.S. *Introduction to physical and chemical analysis*. M.-L., Publishing House of the National Academy of Sciences of the USSR, 1940: 342–421) (in Russian).

5. Usanovich M.I. The nature of electrolytes in non-aqueous solutions. *The collection dedicated to the thirty-fifth anniversary of the scientific activity of academician Volodymyr Oleksandrovich Plotnikov 1899-1934*. Kyiv: Publishing house USSR, 1936. 69–132 (in Ukrainian).
6. Fialkov Ya.A. Research in the field of complex compounds of aluminum halides and polyhalides. *Russian Chemical Reviews*. 1946. **15** (4): 485–519 (in Russian).
7. Plotnikov V.A., Sheka I.A., Yankelevich Z.A. Electrochemical and cryoscopic study of systems: aluminum bromide - lithium, copper, silver bromides and solvents - benzene, toluene, xylene. «*Russian Journal of General Chemistry*». 1933. **3** (4): 481–499 (in Russian).
8. Sheka I.A., Yankelevich Z.A. Physico-chemical properties of non-aqueous solutions. News of the Academy of Sciences of the Ukrainian Socialist Soviet Republic. 1934. **2**: 51–64 (in Ukrainian).
9. Plotnikov W.A., Fortunatov N.S., Maschovetz W.P. Eleltrolytisches Raffinieren des Aluminiums und Aluminieren in einer AlCl_3 - NaCl Schmelze. *Z. Elektroch.* 1931. **37** (2): 83–88.
10. Plotnikov V.O. Works of the laboratory of non-aqueous solutions. *Memoirs of the Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*. 1947. **9** (3): 315–327 (in Ukrainian).
11. Delimarskii Yu.K., Markov B.F. Electrochemistry of molten salts. Moscow: Metallurgizdat, 1960. 326 p. (in Russian).
12. Zarubitskii O.G., Delimarskii Yu.K. Electrolytic refining of heavy non-ferrous metals in ionic melts. Moscow: Metallurgizdat, 1975. 248 p. (in Russian).
13. Delimarskii Yu.K., Gorodyskii A.V., Zarubitskii O.G., Shapoval V.I., Panov E.V. Electrode processes in ionic melts. Kyiv: Naukova Dumka, 1975. 136 p. (in Russian).
14. Delimarskii Yu.K. Theoretical foundations of the electrolysis of ionic melts. Moscow: Metallurgiya, 1986. 224 p. (in Russian).
15. Discovery No. 155 USSR. The phenomenon of metal transfer from the cathode to the anode during the electrolysis of ionic melts. / Yu.K. Delimarsky, O.G. Zarubitsky, V.G. Budnik (USSR); IGINCh. - No. OT-7591; Claimed 03.30.70; Priority 12.27.60; Registered 02.27.75; Published 06.30.75. Bull. No. 24. 3 p. (in Russian).
16. Omel'chuk A.A., Zarubitskii O.G. Metal transfer through porous auxiliary electrode in molten electrolytes. *Electrochim.Acta*. 1999. **44**: 1779–1787.
17. Omel'chuk A.O. Microinterpolated electrochemical processes and technologies in ionic melts. *Ukr. Chem. Journ.* 2001. **67** (7): 37–43 (in Ukrainian).
18. Omel'chuk A.A. Technology and electrochemistry of inorganic materials. *Ukraine chemical journal* 2004. **70** (7): 45–51 (in Russian).
19. Omel'chuk A.A., Zarubitskii O.G., Volkov S.V. Modern electrochemical processes and technologies in ionic melts. *Journal of Mining and Metallurgy*. 2003. **39** (1–2) B: 93–107.
20. Omel'chuk A.A., Zarubitskii O.G., Opanasyuk V.P., Zakharchenko N.F. and D'yakov V.Ye. Behaviour of multicomponent lead-tin alloys under cathodic polarization in a sodium hydroxide melt. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. **33**: 519–524.
21. Omel'chuk A.A. Electrochemical refining of heavy non-ferrous metals in molten electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010. **46** (6): 723–734 (in Russian).
22. Zarubitskii O.G. Cleaning of metals in alkali melts. Moscow: Metallurgy, 1981. 124 p. (in Russian).
23. Omelchuk A.A. Transfer of metals during thin-layer electrolysis in molten electrolytes. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1993. **66** (8): 1704–1709 (in Russian).
24. Omel'chuk A.A., Zarubitskii O.G., Gorbach V.N., D'yakov V.E. Electrochemical refining of

- tin through thin-layers of molten electrolytes. *J. Appl. Electrochemistry*. 1996. **26** (3): 277–281.
25. Omelchuk A.A. Thin-layer electrolysis in molten electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2007. **43**, (9): 1007–1015 (*in Russian*).
26. Volkov S.V., Omelchuk A.A., Azhazha V.M., Bakai A.S. Corrosion stability of irradiated Hastelloy-type alloys in molten NaF-ZrF₄ mixture. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. 2006. **9**: 305–311.
27. Velikanov A.A. Semiconductor properties of molten sulfides. Physical chemistry of metallurgical melts. Sverdlovsk, 1969. **18**: 143–177 (*in Russian*).
28. Velikanov A.A. Scientific foundations of a new method of processing industrial raw materials of non-ferrous metallurgy. Ionic melts. Kyiv: Naukova Dumka, 1976. **3**: 97–108 (*in Russian*).
29. Method for producing hydrogen: certificate of authorship 1025184 USSR: C25c B1/02. №3304760/23-26; declared 27.05.1981; registered 22.02.1983. 6 p. (*in Russian*).
30. Zarubitskii O.G. Electrochemical evolution and oxidation of hydrogen in hydrated hydroxide melts. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1995. **68** (5): 718–726 (*in Russian*).
31. Omelchuk A.O., Gritsai L.V. Electrochemical reduction of zirconium dioxide in chloride-oxide melts. *Dopovidi NAS of Ukraine*. 2019. (1): 63–71 (*in Ukrainian*).
32. Bosenko O.V., Kuleshov S.V., Bykov V.N., Omel'chuk A.O. Electrochemical reduction of tungsten(VI) oxide from an eutectic melt CaCl₂-NaCl under potentiostatic conditions. *J. Serb. Chem. Soc.* 2022. **87**(3):1–11.
33. Volkov S.V., Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Bykov V.N. Electrochemical synthesis, morphological and structural characteristics of carbon nanomaterials produced in molten salts. *Electrochimica Acta*. 2016. **211**: 343–355.
34. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.A., Soloviev V.V., Solovyova N.V., Cationic catalysis during the discharge of carbonate anions in molten salts. *ECS Transactions*. 2020. **98**, (10): 317–331.
35. Novoselova I.A., Skryptun I.N., Omelchuk A.A. and Soloviev V.V. Cationic Electrocatalysis in Effecting the Electrosynthesis of Tungsten Carbide Nanopowders in Molten Salts – Chapter in the book: “Methods of Electrocatalysis: Advanced Materials and Allied Applications” – Editors: Inamuddin, Rajender Boddula, Abdullah M. Asiri – Springer Nature Switzerland AG, 2020. P. 221–239.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-27161-9>
36. Kudra O.K. About black cathode deposits. *Memoirs of the Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*. 1937. **4** (1): 49–56 (*in Ukrainian*).
37. Kudra O.K., Gitman E.B. Electrolytic production of metal powders. Kyiv: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1952. 144 p. (*in Russian*).
38. Zosimovich D. P., Shvab N. A. Electrochemical production of high purity manganese. *Electrochemistry of manganese*. Tbilisi: Metsniereba Publishing House, 1967. **3**: 256–261 (*in Russian*).
39. Natanson E.M. colloidal metals. Kyiv: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1959. 347 p. (*in Russian*).
40. Vasko A.T. The Electrochemistry of Tungsten. Kyiv: Publishing House Tekhnika, 1969. 164 p. (*in Russian*).
41. Vasko A.T. The Electrochemistry of Molybdenum and Tungsten. Kyiv: Publishing House Naukova Dumka, 1977. 170 p. (*in Russian*).
42. Vasko A.T., Kovach S.K. Electrochemistry of refractory metals. Kyiv: Technique, 1983. 160 p. (*in Russian*).
43. Kolbasov G.Ya., Gorodysky A.V. Photostimulated charge transfer processes in the semiconductor-electrolyte system. Kyiv: Naukova Dumka, 1993. 192 p. (*in Russian*).
44. Kuzminsky E.V., Kolbasov G.Ya., Tevtul Ya.Yu.,

- Golub N.B. Non-traditional electrochemical energy conversion systems. Kiev: Akadempriodika, 2002. 182 p. (*in Ukrainian*).
45. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Khyzhun O.Y., Strelchuk V.V., Kolbasov G.Ya. A Facile Electrochemical Method for Graphene Nanoplatelets Preparation Using Multi-walled Carbon Nanotubes. *Fuel cells*. 2019. **19** (3): 202–210.
46. Kazdobin K., Shvab N., Tsapakh S. Scaling-up of Fluidized Bed Electrochemical Reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2000. **79** (3): 203–209.
47. Каздобин К.А. Electrochemical behavior and application of electrochemical reactors with dynamic particle layers. *Ukr. Chem. Journ.* 2000. **66** (5): 46–48 (*in Russian*).
48. Shvab N.A., Stefaniak N.S., Kazdobin K.A., Wragg A.A Mass transfer in fluidised beds of inert particles. I. The role of collision currents in mass transfer to the electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000. **30** (11): 1285–1292.
49. Shvab N.A., Stefaniak N.S., Kazdobin K.A., Wragg A.A Mass transfer in fluidised beds of inert particles. II. Effect of Particle Size and Density. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000. **30**, № (11): 1293–1298.
50. Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev E.I. Fluorine compounds in electroplating. Kiev: Publishing House Naukova Dumka, 1986. 240 p. (*in Russian*).
51. Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev E.I. Fluorine-containing solutions for the deposition of alloys and processing of materials. Kiev: Publishing House Nauk. Dumka, 1987. 160 p. (*in Russian*).
52. Chernenko V.I., Litovchenko K.I., Papanova I.I. Progressive pulsed and alternating current modes of electrolysis. Kyiv: Publishing House Naukova Dumka, 1986. 176 p. (*in Russian*).
53. Chernenko V.I., Snezhko L.A., Papanova I.I., Litovchenko K.I. Theory and technology of anode processes at high voltages. Kyiv: Publishing House Naukova Dumka, 1995. 199 p. (*in Russian*).
54. Kostin N.A., Kublanovskiy V.S. Pulse electrolysis of alloys. Kyiv: Publishing House Naukova Dumka, 1996. 200 p. (*in Russian*).
55. Gorodysky A.V. Voltammetry. Kyiv: Publishing House Naukova Dumka, 1988. 176 p. (*in Russian*).
56. Shapoval V.I., Makogon V.F. Influence of oxygen ions on the impedance of the Ni/Ni²⁺ system in the KCl–LiCl melt. *Russian Journal of Electrochemistry*. 1974. **10** (8): 1245–1249 (*in Russian*).
57. Gorodysky A.V., Manzhos A.N., Babak E.A. On the method of calculation and diagnostic criteria for the Herisher impedance. *Russian Journal of Electrochemistry*. 1982. **18** (8): 1087–1089 (*in Russian*).
58. Pototskaya V.V., Gichan O.I. On the theory of the generalized Gerischer impedance for an electrode with modeling roughness. *Electrochimica Acta*. 2017. **235**: 583–594.
59. http://info.electrochemistry.kpi.ua/mater-ali-rozd-lu-naukova-robota/naukova-shkola_uk
60. Vasylyev H.S., Herasymenko Yu.S. Corrosion meters of new generation based on the improved method of polarization resistance. *Materials Science*. 2017. **52** (5): 722–731.
61. Donchenko M.Y., Srybnaya O.G., Markosyan G.N. Features of the method of internal electrolysis when applying coatings on passivating metals. *Electrochemistry*. 1995. **31** (1): 143–148 (*in Russian*).
62. Donchenko M.I., Motronyuk T.I. Cathodic and anodic protection of metals from corrosion in galvanic processes. *Protection of metals*. 1997. **33** (2): 205–207 (*in Russian*).
63. Pogrebova I.S. Metal corrosion inhibitors. Kyiv: Publishing House Hi-Tech Press, 2012. 295 p. (*in Ukrainian*).
64. Ledov'skykh V.M., Vyshnevs'ka Y.P., Brazhnyk I.V., Levchenko S.V. Development and optimization of synergistic compositions for the

- corrosion protection of steel in neutral and acid media. *Materials Science*. 2017. 52 (5): 634–642.
65. Chviruk V.P., Linyucheva O.V., Buket A.I. On the nature of transition processes in ammetric gas sensors based on solid proton electrolytes. *Electrochimica Acta*. 1997, 42(20–22): 3155–3165.
66. Chviruk V.P., Nedashkovskii V.A., Linyucheva O.V., Buket A.I. Mass transfer in amperometric gas sensors. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006. 42 (1): 71–80 (*in Russian*).
67. Dumanskyi A.V., Delimarskyi Yu.K. History of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. *Memoirs of the Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*. 1947. 9 (1): 295–314 (*in Ukrainian*).
68. Suprunchuk V.K., Vdovenko I.D., Kanchenko L.P., Suprunchuk V.V., Chernegova I.K. Corrosion protection of sugar factories. Kyiv: Publishing House Technik, 1972. 241 p. (*in Ukrainian*).
69. Bepalko O.P., Vdovenko I.D. Electrodeposition of metals and alloys from tartrate electrolytes. Kyiv: Publishing House Naukova Dumka, 1971. 132 p. (*in Russian*).
70. Yapontseva, Yu. S., Maltseva, T.V., Kublanovsky V.S. Corrosion Properties of Electrolytic Coatings Based on CoW, CoRe, and CoWRe Alloys. *Materials Science*. 2021. 56 (5): 649–653.
71. Yapontseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Maltseva T.V., Gorobets O.V., Gerasimenko R.S., Vyshnevskii O.A. Effect of Magnetic Field on Electrodeposition and Properties of Cobalt Superalloys. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022. 169: 062507. DOI:10.1149/1945-7111/ac7898.
72. Grevillot G., Dziaz'ko J.S., Kazdobin K.A., Belyakov V.N. The Electrochemically Controlled Sorption of d-Metal Cations by Ion Exchangers, based on Titanium Phosphate. *J. Solid State Electrochem*. 1999. 3 (2): 111–116.
73. Kazdobin K.A., Shvab N.A., Tsapakh S.V. Scaling-up of Fluidized Bed Electrochemical Reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2000. 79 (3): 203–209.
74. Stus V.P., Kravchenko A.V., Kublanovskii V.S., Velichenko A.B. Ecologically safe oxygen-containing oxidizers and their role in human protection from technogenic and biological pollution. Dnepropetrovsk: Publishing House Accent PP, 2012. 331 p. (*in Russian*).
75. Pivovarov L.A., Kravchenko A.V., Stus V.P., Kublanovskii V.S. Sanitary-microbiological and hygienic evaluation of aqueous media treated with cold plasma. Dnepropetrovsk: Publishing House Porogi, 2009. 126 p. (*in Russian*).
76. Omel'chuk A.O., Yudenkova I.M., Shevel V.M. Electrochemical decontamination of technological equipment contaminated with radionuclides. *Science and innovation*. 2012. 8 (1): 77–86 (*in Ukrainian*).
77. Afonskii S.S., Gubskaya E.S., Skripnik S.V. Extraction of chromium (VI) from dilute chromium-containing solutions of galvanic production. *Ecology and Resource Saving*. 1998. (1): 61–63 (*in Russian*).
78. Bersirova O.L., Byk S.V., Kublanovskii V.S. Silver electrodeposition. Kyiv: Publishing House MIC "Medinform", 2013. 168 p. (*in Russian*).
79. Zarubitskii O.G., Malashok A.N. Development and implementation of silver plating technology from iodide electrolytes. Improvement of progressive types of electrochemical coatings and advanced implementation experience. Moscow: Dep in VNIIESM, 23.03. 1989. No. 1751, Series 23, Issue 5 (*in Russian*).
80. Pokhodenko V.D., Koshechko V.G. Ion radicals and free radicals in the processes of CO₂, SO₂, NO and freons to valuable organic products. *Free radicals in biology and environment*. Ed. by F. Minisci. The Netherlands: Kluwer Acad. Publ., NATO ASI ser., 1997. 27: 145–159.
81. Koshechko V.G., Titov V.E., Paramonov P.B. Electrocatalysis of the reduction of 1,1,2-trifluorotrchloroethane (Freon 113) by outer

- sphere electron transfer mediators. *Theoretical and experimental. chemistry*. 2001. **37** (2): 89–94 (*in Russian*).
82. Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Electrochemical activation of freons using electron transfer mediators. *Russian Chemical Bulletin. Chemical series*. 2001. 11: 1843–1849 (*in Russian*).
83. Pud A.A., Shapoval G.S. Electrochemical decomposition of solid polymers on a cathode. *Elektrokhimiya*. 1992. **28** (4): 654–668 (*in Russian*).
84. Delimarsky Yu. K., Skobets E.M. Polarography on solid electrodes. Kyiv: Publishing House Technique, 1970. 220 p. (*in Russian*).
85. Pokhodenko V.D., Koshechko V.G., Barchuk V.I. The emergence of EMF in one-electron redox reactions of stable radicals. *Theoretical and experimental. chemistry*. 1976. **12** (2): 276–277 (*in Russian*).
86. Chemical Power Supply: Pat. 4397922 US: HO1M 10/40; No. 305810; declared 25.09.1981; publ. 09.08.1983.
87. Kurys Ya.I., Netyaga N.S., Koshechko V.G., Pokhodenko V.D. Polyaniline/12-phosphotungstic acid/V₂O₅ nanocomposite and its platinum-containing analog are oxygen reduction electrocatalysts. *Theoretical and experimental. chemistry*. 2007. **43** (5): 307–314 (*in Russian*).
88. Ivanova N.D., Gorodyskii A.V., Boldyrev Ye.I., Mishchenko A.B., Filatov K.V. Cathodic Materials Based on Oxides of Different Compositions for High-Amperage Lithium Batteries and their Conductivity. 6th Intern. Meet. Lithium Batteries, Munster, May 10–15, 1992. Extend. Abstr. Munster: 1992. 407–408.
89. Gorodyskii A.V., Beletskii V.M., Chmilenko N.A., Bodachevskii F.A., Tkalenko D.A. Development of disk and cylindrical current sources with electrodes from lithium and its alloys. III All-Union. scientific Conference on electrochemical power engineering. Moscow, October 19–21, 1989. Abstracts of reports. M., 1989. 5–6 (*in Russian*).
90. Barsukov V.Z., Dunovskii S.A., Gorodyskii A.V., Dmitrenko V.E. The usage perspective of monomeric and polymeric active organic materials in the chemical recharges batteries. 40th ISE Meeting. Kyoto, Japan, 1989 September 17–22. Extend. Abstr. Kyoto: 1989. **2**: 1241–1242.
91. Pirskey Yu., Murafa N., Korduban A. M., Šubrt J. Nanostructured catalysts for oxygen electroreduction based on bimetallic monoethanolamine complexes of Co(III) and Ni(II). *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014. **44** (10): 1193–1203.
92. Ivanenko I., Voronova A., Astrelin I., Krupenikova O., Pirskey Y. Ni-, Co-spinels: synthesis, structure and properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2019. **689** (1): 72–82.
93. Pirskey Yu.K., Manilevich F.D., Panchishin T.M., Kolosovsky Ya.V. Membrane-electrode block for water-reflective fire element with proton-exchange membrane. XXI international scientific and practical conference "Energy and energy efficiency in the XXI century" 14–15 January 2020. Kiev: Proceed. conference. 2020. 224–227 (*in Ukrainian*).
94. Manilevich F.D., Kozin L.F., Mashkova N.V., Kutsyi A.V. Regularities of hydrogen evolution on steel cathodes covered with galvanic nickel coatings containing vanadium-pentoxide inclusions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014. **50** (2): 178–182.
95. Manilevich F.D., Lisogor A.I., Kozin L.F. Regularities of cathodic hydrogen evolution at an electrolytic Co-V alloy and its components. *Research & Reviews in Electrochemistry*. 2014. **5** (5): 124–133.
96. Kozin L.F., Volkov S.V., Goncharenko S.G., Permyakov V.V., Danil'tsev B.I. Kinetics and Mechanism of Interaction of Aluminum and Magnesium of Al–Mg–Bi Ternary System with Water. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. **47** (2): 171–180.
97. Manilevich F.D., Pirskey Yu.K., Danil'tsev B.I.,

- B.I. Kutsyi B.I., Yartys V.A. Studies of hydrolysis of aluminum activated by additions of Ga-In-Sn eutectic alloy, bismuth or antimony. *Physicochemical Mechanics of Materials*. 2019. 55 (4): 69–80.
98. Kuksenko S.P., Kovalenko I.O., Tarasenko Yu.A., Kartel N.T. Silicon-carbon nanocomposite for hybrid electrodes of lithium-ion batteries. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2011. (4): 299–303 (in Russian).
99. Maletin Yu.A., Stryzhakova N.G., Zelinskyi S.O., Hozhenko O.V., Strelko V.V. Supercapacitors – electrical energy accumulators with using nano-sized carbon materials. *Visnyk NAS of Ukraine*. 2011. (12): 23–29 (in Ukrainian).
100. Potapenko A.V., Kirilov S.A. Enhancing high-rate electrochemical properties of LiMn_2O_4 in a $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Electrochim. Acta*. 2017. 248: 9–16.
101. Khomenko V.G., Barsukov V.Z., Doninger J.E., Barsukov I.V. Lithium-ion batteries based on carbon-silicon-graphite composite anodes. *Journal of Power Sources*. 2007. 165 (2): 598–608.
102. Kolbasov G.Ya., Vorobets V.S., Blinkova L.V., Karpenko S.V., Oblovatna S.Ya. Electrodes based on TiO_2 nanotubes for an electrochemical sensor of dissolved oxygen. *Sensor electronics and microsystem technologies*. 2012. 3 (9): 39–42 (in Ukrainian).
103. Vorobets V.S., Fomanyuk S.S., Kolbasov G.Ya., Smirnova N.P., Linnik O.P. Determination of the concentration of Cu (II) in the aqueous medium using the inversion electrochemical method. *Ukraine chemical journal*. 2019. 85 (7): 24–30 (in Ukrainian).
104. Fischer P. Uber die Elektrische Leitfähigkeit von Festen Oxydgemischen. *Zeit. fur Elektrochemie*. 1926. 32 (3): 136–143.
105. Fischer P. Uber die Elektrische Leitfähigkeit von Festen Oxydgemischen. *Zeit. fur Elektrochemie*. 1926. 32 (11): 538–543.
106. Delymarskii Y.K., Tumanova N.H., Prykhodko M.U. Application of vector polarography for the study of solid electrolytes. *Electrochemistry*. 1970. 6 (8): 760–1242 (in Russian).
107. Polishchuk A.F., Shurkhal T.M., Romaschenko N.A. Electrical conductivity of sulfates of alkali metals in the crystalline and molten state. *Ukraine chemical journal*. 1973. 39 (8): 760–767 (in Russian).
108. Polishchuk A.F., Tyshura T.A., Budaryna A.N. The nature of phase transitions in sulfates of alkali metals. *Ukraine chemical journal*. 1974. 40 (2): 120–123 (in Russian).
109. Bilous A.G., Kobilyanskaya S.D. Oxide cast conductive solid electrolytes. *Kyiv: Publishing House Naukova dumka*. 2018. 318 p. (in Russian).
110. Yanchevskii O.Z., Kovalenko L.L., Belous A.G. Codoping of scandium-containing zirconia based solid electrolytes with iron, cerium and copper oxides. *Inorganic Materials*. 2016. 52 (3): 301–308 (in Russian).
111. Pohorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskiy V.V. Synthesis and conductive properties of solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd). *Ukraine chemical journal*. 2016. 82 (11): 33–43 (in Ukrainian).
112. Pohorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Pavlenko T.V., Omelchuk A.O., Trachevskiy V.V. Fluoride ion conductivity of solid solutions $\text{K}_x\text{Pb}_{(0.86-x)}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{(4-x)}$. *J. Serb. Chem. Soc.* 2021. 86 (9): 845–857.

Стаття надійшла 22.07.2022.

КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРУ РЕАКЦІЇ ЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ З АНІЛІНОМ

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*

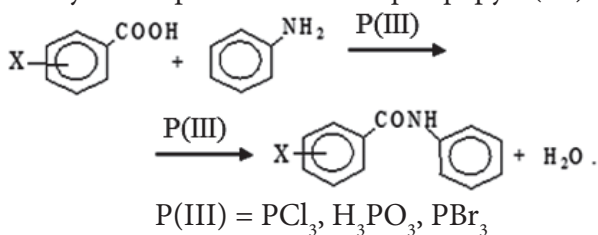
Каталітичне отримання заміщених бензанілідів взаємодією заміщених бензойних кислот з аніліном – це важливий модельний процес, що інтенсивно розвивається останнім часом у галузі концепції «Зеленої хімії», прямого каталітичного амідування. Його вивчення є актуальним науковим та практичним завданням. У рамках вирішення цього завдання досліджено каталіз сполуками тривалентного фосфору Р(III) ацилювання аніліну заміщеними бензойними кислотами. Встановлено, що Р(III) ефективно каталізують цю реакцію, що протікає в киплячих малополярних розчинниках з інтенсивним відгоном води в повітряній атмосфері, що призводить до отримання анілідів заміщених бензойних кислот із виходом, близьким до кількісного. Нові каталізатори вдало доповнюють каталітичну систему тетрабутоксититан/ полібутоксититанати, раніше використану для цих цілей, дозволяючи отримати аніліди амінобензойних кислот із більшою селективністю, а також аніліди оксибензойних кислот. Вивчення кінетичних закономірностей реакції, яку каталізують трихлористим фосфором, показало слабкий вплив замісників: $|ρ| \leq 0.61$. Гамметівські залежності представлено кривими з максимумом, відрізки прямих характерні лише для окремих груп замісників як мета- і паразаміщених, так і ортозаміщених бензойних кислот. Один із можливих механізмів ацилювання полягає в утворенні *in situ* в перші хвилини реакції фосфіту аніліну, здатного виступати в ролі кисень-нуклеофільного каталізатора, що утворює при взаємодії із заміщеною бензойною кислотою відповідний бензоїлфосфіт, який надалі атакує вільна молекула аніліну з отриманням заміщеного бензаніліду.

Ключові слова: трихлористий фосфор, фосфориста кислота, заміщені бензойні кислоти, заміщені бензаніліди, рівняння Гаммета, каталіз.

ВСТУП. Аніліди ароматичних карбонових кислот широко застосовують як основу пестицидів, медичних препаратів, барвників, термостійких полімерів [1, 2]. Одним із важливих способів їхнього отримання є взаємодія ароматичних карбонових кислот з ароматичними амінами за присутності конденсуючих агентів, що містять фосфор [3]. Однак останні використовують у мольному співвідношенні або надлишку до реагуючих речовин, що викликає труднощі при виділенні цільових продуктів і супроводжується утворенням великої кількості відходів, у низці випадків досить токсичних [1, 4].

Тому вивчення прямого каталітичного ацилювання ароматичних амінів ароматичними карбоновими кислотами є важливим науковим та практичним завданням.

Раніше показано [5–7], що сполуки Р(III) у кількості лише 1–2% мольн. від бензойної кислоти ефективно каталізують синтез бензаніліду. Мета цієї роботи – вивчення впливу будови заміщених бензойних кислот (ХБК) на їхню реакційну здатність при взаємодії з аніліном (Ан), що каталізується сполуками триваленого фосфору Р(III):



ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Анілін, заміщені бензойні кислоти ХС₆H₄COOH (X = H, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 2-OCH₃, 4-OCH₃, 4-COOH, 2-NH₂, 4-NH₂, 2-OH, 3-OH, 4-OH, 2-F, 4-F, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 4-Br, 2-NO₂, 3-NO₂, 4-NO₂), хлорбензол, *орто*-ксилол, *пара*-ксилол, мезітилен, *орто*-хлортолуол, *н*-декан, псев-

докумол; сполуки фосфору Р(III) очищували і використовували, як у роботах [5, 8, 9].

Одержання заміщених бензанілідів (ХБа). У колбу з насадкою Діна – Старка, заповненою розчинником (*орто*-ксилол, *пара*-ксилол, мезітилен, *н*-декан або псевдокумол) зворотним холодильником завантажували 3.35 г (36.0 ммоль) Ан, 32.0 ммоль ХБК, 40 см³ розчинника, нагрівали масу до 40–45 °С до повного розчинення вихідних речовин, додавали 0.64 ммоль Р(III) каталізатора, потім швидко, протягом 2–4 хв нагрівали масу до кипіння та витримували певний час, відганяючи азеотроп вода – розчинник. При використанні як розчинника хлорбензолу і *орто*-хлортолуолу, що мають щільність вищу, ніж у води, виключали зі схеми насадки Діна – Старка, зворотний холодильник замінювали на прямий, постійно відганяючи через нього азеотроп вода – розчинник. При використанні як розчинника хлорбензолу і *орто*-хлортолуолу, що мають щільність вищу, ніж у води, виключали зі схеми насадки Діна – Старка, зворотний холодильник замінювали на прямий, постійно відганяючи через нього азеотроп вода – розчинник і додаючи нову порцію розчинника в колбу через краплинну скляну воронку.

Виділення ХБа, що утворюються в каталітичній та некаталітичній реакціях, проводили як у роботах [5, 9]. Їхню ідентифікацію контролювали за т. пл., порівнюючи з літературними даними, методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), ІЧ- та ПМР-спектроскопії, елементним аналізом.

Кінетичні вимірювання проводили в приладі і при завантаженнях, як описано вище, використовуючи як розчинник *орто*-ксилол, а як каталізатор – трихлористий фосфор. Зразок останнього готували і застосовували у вигляді *орто*-ксилольного розчину концентрації 0.1 моль/л, щільно закупореного в колбі упродовж одного місяця, періодично контролюючи його активність у тестовій реакції бензойної кислоти з аніліном.

Інтенсивність і рівномірність кипіння ортоксильної реакційної маси контролювали як у роботі [10].

Після закінчення кипіння швидко охолоджували реакційну масу до кімнатної температури і проводили визначення концентрації ХБК, що не прореагувала, потенціометричним неводним титруванням за допомогою гідроксиду тетраетиламонію на іономірі «ЭВ-74» за методикою, описаною в роботі [11], з урахуванням обсягу титранта, що пішов на титрування в холостому експерименті 0.64 ммоль фосфористої кислоти (утворюється з PCl_3 , як показано нижче). Як робочий електрод застосовували скляний електрод ЕСЛ-43-07, електрод порівняння – хлорсрібний електрод. Точність вимірів становила $\pm 1.0\%$ абсолютний.

Раніше показано [11, 12], що за цією методикою вдається успішно відтитрувати окремо в суміші ХБК і ХБа.

Для нітробензойних кислот ($\text{X} = 2\text{-NO}_2, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$) їхню концентрацію визначали титруванням за методикою, описаною в роботі [11]. Точність вимірів становила $\pm 2.0\%$ абсолютних.

Вивчення реакції фосфіту аніліну з бензойною кислотою проводили у приладі, описаному вище для синтезу ХБа. У колбу завантажували 150 см^3 орто-ксилолу 13.45 г (164.0 ммоль) фосфористої кислоти, 15.25 г (164.0 ммоль) Ан, перемішували протягом 10 хв, додавали 20 г (164.0 ммоль) бензойної кислоти, нагрівали до кипіння і кип'ятили протягом 12 год, відганяючи воду в насадку Діна – Старка. Потім масу охолоджували, зливали орто-ксилу, осад, що залишився, діставали з дна колби, промивали 30 см^3 орто-ксилолу, фільтрували, сушили за 90°C і зважували.

Вивчення реакції фосфіту аніліну з бен-

занілідом та виділення осаду проводили подібним чином, але в колбу завантажували 50 см^3 орто-ксилолу 1.0 г (12.2 ммоль) фосфористої кислоти, 1.13 г (12.2 ммоль) Ан і 2.4 г (12.2 ммоль) бензаніліду та кип'ятили упродовж 4–6 год. Ксильний розчин охолоджували, зливали з осаду, який сушили за 90°C , зважували.

Спектри ПМР реєстрували на спектрометрі Varian MR-400 (400 МГц) у дейтерованому DMSO або CDCl_3 за 25°C , як внутрішній стандарт застосовували тетраметилсилан. ІЧ-спектри записували на приладі Specord UR -75 у таблетках KBr. Т. пл. визначали на приладі «ІА9100».

Аналіз реакційних сумішей та чистоти ХБа методом ТШХ проводили з використанням пластин, покритих силікагелем 60 F254 (Merck). Різні плями візуалізували за допомогою УФ-лампи (254 нм), у низці випадків із подальшим проявом перманганатом калію або йодом. Елюенти – циклогексан : етилацетат : метанол = 20 : 9 : 1 або *n*-гексан : етилацетат = 4 : 1 або ацетон : хлорбензол = 1 : 4 (об'ємні співвідношення).

Вивчено ацилювання аніліну ХБК у присутності каталізаторів на основі P(III) у різних середовищах. У всіх випадках отримано ХБа (табл.), будову яких підтверджено даними т. пл., ТШХ, ПМР- та ІЧ-спектрів, елементним аналізом. Крім ХБа з реакційної маси виділено ХБК, що не прореагували, інших продуктів немає. У реакцію вступають ХБК, що містять електронодонорні та електроноакцепторні замісники. У присутності PCl_3 і H_3PO_3 утворюються навіть аніліди оксibenзойних кислот ($\text{X} = 2\text{-OH}, 3\text{-OH}$ і 4-OH), які раніше не вдалося отримати в порівнянних умовах при каталізі тетрабутокситаном (ТВТ), полібутокситанатами (РВТ) і TiCl_4 [9, 11, 12].

Таблиця

Ацилювання Ан (0.9 мол/л) ХБК (0.8 мол/л) у присутності Р(III) каталізаторів (0.016 мол/л) у різних середовищах

ХБК, X=	Час, год.	T, °C	Розчинник	P(III)	Вихід ХБа, %*
H	12	134	хлорбензол	PCl ₃	64.0
H	10	141	<i>пара</i> -ксилол	PCl ₃	72.0
H	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	52.0 (5.0)
H	8	157	<i>орто</i> -хлортолуол	PCl ₃	95.2
H	8	167	мезітилен	PCl ₃	95.6
H	7	171	псевдокумол	H ₃ PO ₃	96.8
H	7	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	83.0 (9.0)
2-OCH ₃	6	145	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	45.3(3.0)
2-OCH ₃	6	145	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	55.0
4-OCH ₃	6	147	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	55.0
4-OCH ₃	12	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	90.0(5.0)
4-OCH ₃	6	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	92.0
2-NO ₂	6	145	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	48.6(23.0)
4-NO ₂	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	42.0(27.7)
3-NO ₂	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	47.0(26.2)
2-F	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	61.2(6.0)
4-F	7	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	53.0(5.8)
2-Cl	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	61.0 (9.8)
2-Cl	10	147	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	97.0
2-Cl	5	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	96.0
3-Cl	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	54.2 (4.0)
4-Cl	5	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	96.0
4-Cl	6	147	<i>орто</i> -ксилол	PCl ₃	55.7(5.8)
4-Cl	10	147	<i>орто</i> -ксилол	H ₃ PO ₃	94.2
4-Cl	10	147	<i>орто</i> -ксилол	PBr ₃	96.0
2-Br	4	176	<i>н.</i> -декан	PCl ₃	82.0

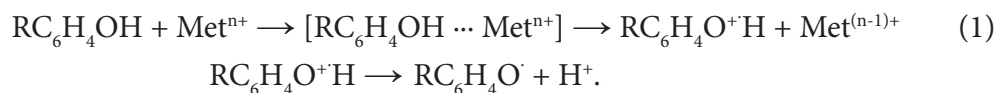
Продовження таблиці

ХБК, X=	Час, год.	T, °C	Розчинник	P(III)	Вихід ХБа, %*
2-Br	6	147	орто-ксилол	PCl ₃	57.7(11.0)
4-Br	7	176	н.-декан	PCl ₃	97.5
4-Br	7	147	орто-ксилол	PCl ₃	77.0(5.7)
4-COON	6	147	орто-ксилол	PCl ₃	0
2-CH ₃	6	147	орто-ксилол	PBr ₃	50.0
2-CH ₃	6	147	орто-ксилол	PCl ₃	47.9(3.5)
3-CH ₃	12	147	орто-ксилол	PCl ₃	93.0(5.0)
3-CH ₃	9	157	орто-хлортолуол	PBr ₃	93.0
4-CH ₃	12	147	орто-ксилол	PCl ₃	52.0(4.9)
4-CH ₃	6	176	н.-декан	PCl ₃	91.0
2-OH	6	147	орто-ксилол	PCl ₃	46.4(3.8)
2-OH	9	147	орто-ксилол	H ₃ PO ₃	92.0
3-OH	10	147	орто-ксилол	PCl ₃	92.0(8.3)
4-OH	12	147	орто-ксилол	PCl ₃	92.0(4.9)
4-OH	10	147	орто-ксилол	H ₃ PO ₃	90.0
2-NH ₂	6	147	орто-ксилол	PCl ₃	80.0(3.0)
4-NH ₂	10	147	орто-ксилол	PCl ₃	33.7 (2.9)

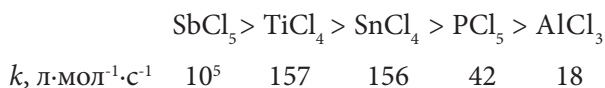
Примітка. *У дужках дано вихід у некаталітичній реакції

Цікаво розглянути можливі причини більш високої ефективності каталізу P(III) порівняно зі сполуками титану у цьому випадку. У роботі [11] наведено літературні дані щодо комплексів TiCl₄ та ТБТ із фенолами по ароматичній оксигрупі, що супроводжувалося зниженням ефективного заряду Ti(IV). Відомо [13], що кислоти Льюїса в хімічних реакціях виявляють двоїсті властивості – комплексоутворювача та окислю-

вача, що може призводити до одноелектронного окислення стабільних фенокиських радикалів металгалогенідами з утворенням у початковій стадії проміжного комплексу фенол – окислювач, в якому потім відбувається перенесення електронів з отриманням катіон-радикалу фенолу (рівняння 1), який надалі може розпадатися на електронейтральний фенокиський радикал та протон, та зниження ефективного заряду іона металу:



У роботі [14] показано, що константа швидкості окиснення фенокиських радикалів k за рівнянням (1) зменшується в ряді:

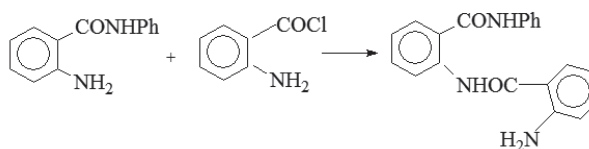


Виходячи з цих даних, TiCl_4 є майже в 4 рази сильнішим окислювачем, ніж PCl_5 . Оскільки Р(III) порівняно з Р(V) взагалі виявляє відновлювальні властивості, то можна припустити, що з ним побічна реакція окиснення фенолів та/або фенокиських радикалів взагалі не відбувається. Останнє пояснює високу каталітичну активність Р(III) порівняно з ТВТ/РВТ у синтезі анілідів оксибензойних кислот.

Вищу селективність виявлено у разі амінобензойних кислот (табл.). 4-Амінобензойна кислота ($\text{X} = 4\text{-NH}_2$) утворює 4-амінобензанілід, а не суміш поліамідів, як показано раніше в аналогічній реакції, що каталізується РВТ [9, 11].

Антраїнова кислота ($\text{X} = 2\text{-NH}_2$), незважаючи на відносно малий надлишок Ан при каталізі Р(III), також утворює тільки анілід, а не його суміш із поліамідами, як показано в аналогічній реакції, що каталізується РВТ [12]. Раніше [9] чистий антраніланілід у присутності РВТ було отримано тільки за подвійного надлишку Ан по відношенню до антранілової кислоти.

У роботі [15] відзначено неможливість отримання в присутності PCl_3 як конденсуючого агента чистих анілідів амінобензойних кислот, поряд з якими утворюються продукти ацилювання аміногрупи цих кислот, як показано нижче на прикладі антранілової кислоти:

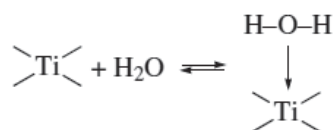


Амідування добре протікає у різних малополярних протоінертних розчинниках. Збільшенням часу та температури реакції вдається синтезувати ХБа з виходом, близьким до кількісного (табл.).

Не вступає у реакцію терефталева кислота ($\text{X} = 4\text{-COOH}$), що можна пов'язати з її відносно низькою розчинністю в ортоксилі.

У всіх випадках при проведенні реакції ХБК з Ан і додаванні в колбу PCl_3 відразу ж спостерігаємо випадання білого осаду, який по мірі кип'ятіння реакційної маси швидко виганявся в насадку Діна – Старка та зворотний холодильник. Цей осад, як і у реакції бензойної кислоти з Ан [7], ідентифіковано як хлоргідрат аніліну за відсутністю депресії т. пл. у змішаній пробі (т. пл. = $197\text{--}198^\circ\text{C}$) та ІЧ-спектру порівняно зі спектром відомого продукту.

Для повнішого протікання реакції обов'язково потрібні інтенсивне кипіння і відгін води, що утворюється, як і за взаємодії бензойної кислоти з Ан у присутності ТВТ/РВТ [10]. Якщо цього немає, то вихід ХБа завжди нижчий і результати мало відтворені. В [10] показано, що це пов'язано зі зворотною дезактивацією каталізатора, що містить титан, водою за відсутності або при неінтенсивному кипінні,

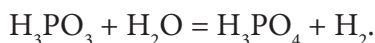


тоді як кисень повітря на цю реакцію не впливав.

Для Р(III) це не так: спостерігаємо незворотну дезактивацію каталізатора. Якщо кипіння переривається навіть на кілька хв, а потім відновлюється, то вихід ХБа у присутності PCl_3 чи H_3PO_3 завжди значно нижчий.

Можна припустити, що це вплив кисню повітря, який здатний окислювати Р(III) до Р(V), тоді як останній не каталізує утворення бензаніліду у досліджуваній реакції [5]. Не виключено таку взаємодію в *орто*-ксилолі та інших розчинниках, які використовують за відсутності кипіння, коли парова «подушка» не захищає Р(III) каталізатор від окислення. Раніше показано [6], що синтез бензаніліду в порівнянних умовах каталізує фосфориста кислота, що зберігалася протягом місяця. При тривалішому зберіганні її каталітична активність зменшувалася, що також може бути пов'язано з процесами окиснення Р(III) до Р(V).

Інший варіант можливого інгібування – це взаємодія Р(III) каталізатора з водою за підвищеної температури, що, наприклад, для фосфористої кислоти можна виразити наступним рівнянням [16]:



Раніше показано [17], що очищений *орто*-ксилол містить 0.026–0.028% мас. води, що становить ~80–86% мольн. по відношенню до Р(III), який використовують для каталізу. Але водний розчин фосфористої кислоти каталізує синтез бенаніліду [5], тому вода навряд чи інгібує каталіз.

Для оцінки реакційної здатності вивчена кінетика ацилювання аніліну ХБК у присутності PCl_3 в *орто*-ксилолі за постійних початкових концентрацій вихідних речо-

вин та каталізатора в окремих серіях експериментів.

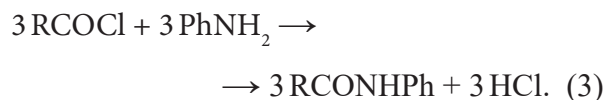
В [7] показано, що при взаємодії Ан із бензойною кислотою кінетично можна виділити три потоки:

$$W_{\text{оспост.}} = W_{\text{онекат}} + W_{\text{ока}} + W_{\text{окат}} ;$$

$$W_{\text{ока}} > W_{\text{окат}} > W_{\text{онекат}} ;$$

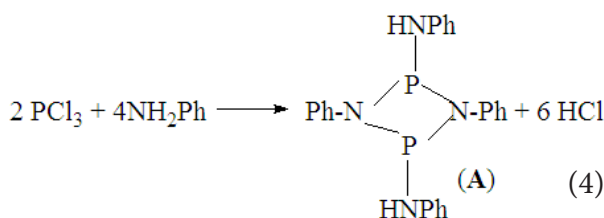
а бензанілід за маршрутом $W_{\text{ока}}$ (PCl_3 діє як конденсуючий агент) утворюється в перші 20 хв кількісно та пропорційно $3 \cdot [\text{PCl}_3]_0$.

У роботі [7] також зібрано літературні дані щодо взаємодії PCl_3 з карбоновими кислотами, амінами, що призводить до утворення HCl . Так, PCl_3 сприяє переведенню карбонової кислоти (RCOOH) у її більш реакційноздатний хлорангідрид, який далі реагує з Ан із виділенням HCl



Залежно від співвідношення PCl_3 : RCOOH , температури реакції, природи RCOOH відбувається утворення складної суміші продуктів, в якій крім хлорангідриду карбонової кислоти RCOCl можна виділити її ангідрид; моно- та діацилфосфіти, фосфористу та пірофосфористу кислоти, хлорангідрид фосфористої кислоти, бензоїлфосфонову кислоту [7, 18]. При цьому ацилфосфіти, що утворюються, легко переходять в аміді карбонових кислот у реакціях з амінами.

У низці робіт показано [19–21], що синтез амідів карбонових кислот при використанні PCl_3 проходить через стадію утворення фосф(III)азанів (А), які при взаємодії з карбоновими кислотами дають аміді:



Відомо також утворення тріаніліду фосфористої кислоти $(\text{PhNH})_3\text{P}$ [7]. Останній з карбоновими кислотами відносно в м'яких умовах також утворює аніліди карбонових кислот:



Є можливим звичайний гідроліз PCl_3 водою в *орто*-ксилолі, що призводить до виділення хлористого водню [16]:



Як видно з рівнянь (2–6), синтез амідів карбонових кислот супроводжується виділенням хлористого водню і, як правило, утворенням *in situ* фосфористої кислоти. Ці процеси протікають інтенсивно в реакційній масі, поки є активний хлор, з'єднаний з атомом фосфору.

Тому приймаємо, що спочатку утворюється відносно швидко ХБа в кількості 6% для всіх ХБК, як і для бензаніліду за 20 хв весь PCl_3 перетворюється на H_3PO_3 , яка є справжнім каталізатором амідкування. Будуємо лінійні анаморфози з огляду на те, що нульова точка відповідає часу 20 хв та виходу ХБа = загальний вихід – 6% (такий прийом часто використовують для інтерпретації кінетичних вимірів [22]).

Анаморфози кінетичних кривих для всіх ХБа обчислювали за формулами, як у робо-

ті [12]. Лінійний характер анаморфоз у координатах $(k_{\text{спост.}} \cdot t) - t$, за ступеня перетворення ХБК трохи більше 40–45% (рис. 1) у всіх випадках свідчить про те, що цей процес формально є реакцією другого порядку: першого по Ан і ХБК [22].

За тангенсом кута нахилу анаморфоз було розраховано спостережувані константи швидкості реакції $(k_{\text{спост.}})$, виражені через ефективні константи швидкості каталітичної $(k_{\text{кат.}})$ та константи швидкості некаталітичної $(k_{\text{некат.}})$ реакцій:

$$k_{\text{спост.}} = k_{\text{некат.}} + k_{\text{кат.}} \quad (7)$$

Значенням $k_{\text{некат.}}$ знехтувати не можна, оскільки $k_{\text{спост.}}$ для каталізу PCl_3 на порядок менший, ніж для каталізу РВТ [11, 12]. Для обчислення $k_{\text{некат.}}$ використовували формулу (8) з урахуванням того, що некаталітична реакція протікає за рівнянням другого порядку [11,12]:

$$W_{\text{некат.}} = k_{\text{некат.}} \cdot [\text{Ан}]_0 \cdot [\text{ХБК}]_0, \quad (8)$$

де $[\text{Ан}]_0$, $[\text{ХБК}]_0$ – початкові концентрації Ан и ХБК, відпоповідно.

При цьому $W_{\text{некат.}}$ розраховували як середню швидкість для виходу ХБа за час t за формулою (9) [22] з урахуванням даних табл.

$$W_{\text{некат.}} = \frac{[\text{ХБК}]_0 - [\text{ХБК}]_t}{t}, \quad (9)$$

де $[\text{ХБК}]_t$ – концентрація ХБК через час t (в год) протікання некаталітичної реакції.

Із формул (7–9) знаходили значення $k_{\text{некат.}}$ і $k_{\text{кат.}}$.

З метою оцінки впливу замісників Х побудовано залежність $\lg(k_{\text{кат.Х}}/k_{\text{кат.Н}})$ від σ -констант (рис. 2). Як видно з рис. 2 (криві А), ця залежність має вигляд кривої з максиму-

мом. Для окремих груп мета- і паразамісників можна використовувати кореляцію відрізками прямих: для електронодонорів (від $X = 4\text{-NH}_2$ до $X = \text{H}$) $\rho = 0.61$, коефіцієнт кореляції $r = 0.968$ – задовільна кореляція; для електроноакцепторів (від $X = \text{H}$ до $X = 3\text{-Cl}$) $\rho = 0.09$, $r = 0.905$ – приблизна кореляція. З цих залежностей випадають точки для 3- та 4-нітробензойних кислот.

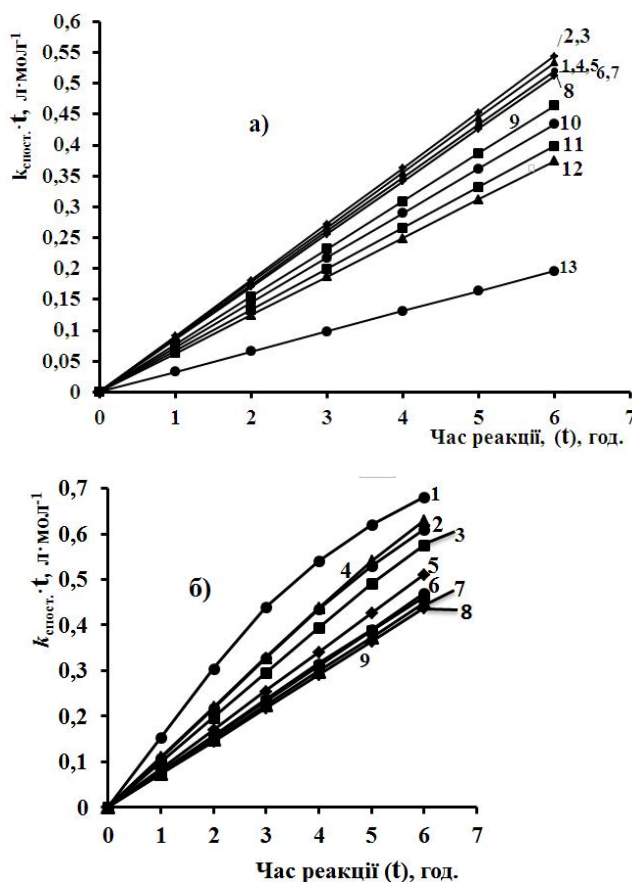


Рис. 1. Анаморфози кінетичних кривих утворення заміщених бензанілідів $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$. а) $X = 1 - 3\text{-Cl}$, $2 - 4\text{-Br}$, $3 - 4\text{-Cl}$, $4 - 3\text{-OH}$, $5 - 3\text{-NO}_2$, $6 - 4\text{-F}$, $7 - 4\text{-NO}_2$, $8 - \text{H}$, $9 - 3\text{-CH}_3$, $10 - 4\text{-CH}_3$, $11 - 4\text{-OCH}_3$, $12 - 4\text{-OH}$, $13 - 4\text{-NH}_2$. б) $X = 1 - 2\text{-Cl}$, $2 - 2\text{-Br}$, $3 - 2\text{-F}$, $4 - 2\text{-OH}$, $5 - 2\text{-NO}_2$, $6 - 2\text{-CH}_3$, $7 - 2\text{-OCH}_3$, $8 - \text{H}$, $9 - 2\text{-NH}_2$

Для ортозамісників, від $X = 2\text{-OCH}_3$ до $X = 2\text{-Br}$, можна використовувати кореляцію відрізком прямої з $\rho = 0.2$, коефіцієнт кореляції $r = 0.95$ – приблизна кореляція, хоча для $X = 2\text{-Br}$ – значення $\lg(k_{\text{кат},X}/k_{\text{кат},\text{H}})$ менше (0.07), ніж для $X = 2\text{-Cl}$ (0.079).

З цієї залежності випадає сильний електронодонор ($X = 2\text{-NH}_2$) з високим значенням $k_{\text{кат}}$ та сильний електроноакцептор ($X = 2\text{-NO}_2$) з низьким значенням $k_{\text{кат}}$.

Точки для оксibenзойних кислот при каталізі PCl_3 лягають на загальні криві А (рис. 2).

Судячи з абсолютної величини $|\rho|$, вплив замісників X щодо $k_{\text{кат},X}$ невеликий.

Для порівняння реакційної здатності на рис. 2 нанесено криві В, що відображають каталіз РВТ за даними робіт [11, 12]. Як видно з цих кривих, ρ має лише позитивне значення, а $|\rho|$ у всіх випадках більше, ніж для реакції, яку каталізують PCl_3 .

Із цих залежностей випадають оксibenзойні кислоти, що не реагують з аніліном у присутності РВТ (точки для них умовно нанесено за відповідних значень σ -констант) і 2-нітробензойна кислота, що у разі останньої раніше пов'язувалася зі значним стеричним ефектом [12].

Для оцінки та порівняння можливого орто ефекту на рис. 3 наведено залежність відносної константи швидкості каталітичної реакції ($k_{\text{орто-}X}/k_{\text{пара-}X}$) від σ -констант орто-замісників для каталізу PCl_3 та РВТ. Як видно з рис. 3, крива А, орто ефект для каталізу PCl_3 відсутній або він дуже слабкий, тоді як для каталізу РВТ (рис. 3, крива В) є суттєвий орто ефект із максимумом $X = 2\text{-Br}$. Із цієї залежності також випадають точки № 2 для антранілової кислоти.

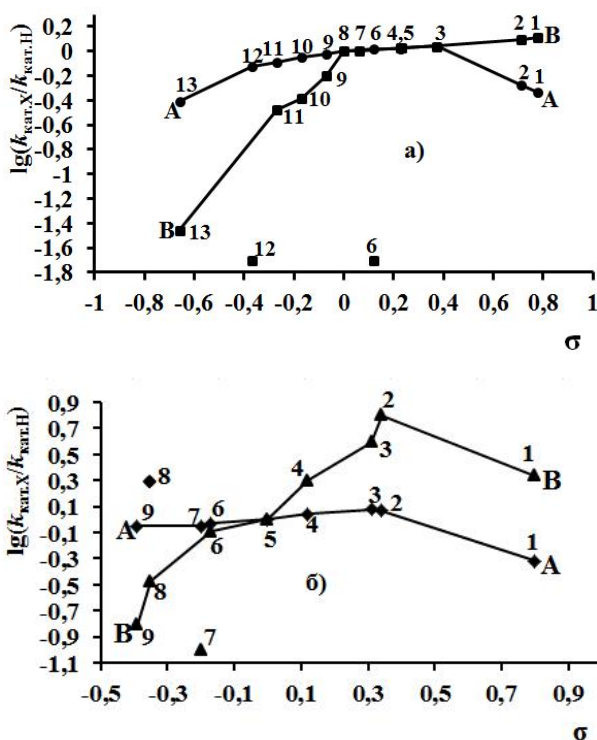


Рис. 2. Кореляція констант швидкості каталітичного отримання заміщених бензанілідів $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$ $\lg(k_{\text{кат},X}/k_{\text{кат},H})$ σ -константами. σ -Константи Гаммета для орто-, мета- і пара-Х взяті з [23]. Криві А – каталіз PCl_3 (за даними рис. 1). Криві В – каталіз РВТ за даними [11, 12]. Рис. 2а. Х = 1 – 4- NO_2 ; 2 – 3- NO_2 ; 3 – 3- Cl ; 4 – 4- Br ; 5 – 4- Cl ; 6 – 3- OH ; 7 – 4- F ; 8 – H ; 9 – 3- CH_3 ; 10 – 4- CH_3 ; 11 – 4- OH ; 12 – 4- OCH_3 ; 13 – 4- NH_2 . Мал. 26. Х = 1 – 2- NO_2 ; 2 – 2- Br ; 3 – 2- Cl ; 4 – 2- F ; 5 – H ; 6 – 2- CH_3 ; 7 – 2- OH ; 8 – 2- NH_2 ; 9 – 2- OCH_3 .

При каталізі РВТ ця точка має високе значення через відносно низьку реакційну здатність параамінобензойної кислоти [11]. При каталізі PCl_3 спостерігають найвищу реакційну здатність у антранілової кислоти, що, мабуть, пов'язано з особливостями механізму протікання каталітичного амідування.

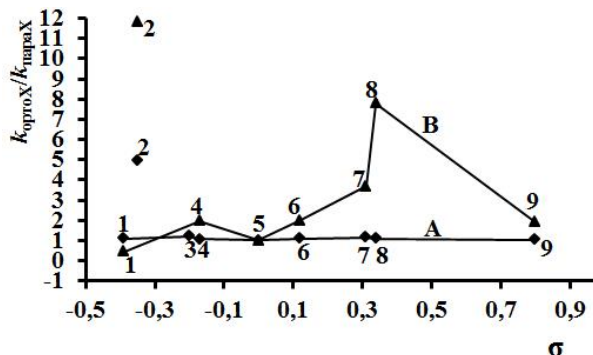
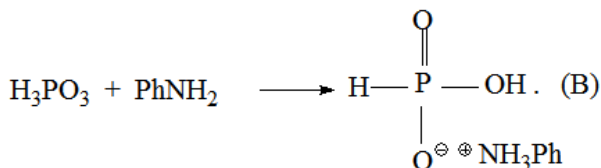


Рис. 3. Залежність каталітичних констант швидкості $k_{\text{орто}X}/k_{\text{пара}X}$ від σ -констант. Крива А – каталіз PCl_3 , $k_{\text{орто}X}$ і $k_{\text{пара}X}$ взяті за даними рис. 2. Крива В – каталіз РВТ, $k_{\text{орто}X}$ і $k_{\text{пара}X}$ взяті з [12]. Х = 1 – 2- OCH_3 ; 2 – 2- NH_2 ; 3 – 2- OH ; 4 – 2- CH_3 ; 5 – H ; 6 – 2- F ; 7 – 2- Cl ; 8 – 2- Br ; 9 – 2- NO_2 . σ -Константи взяті з [23].

Відомо [23], що нелінійні співвідношення для констант швидкості в гамметівських координатах типу ламаної лінії або кривої з максимумом можуть свідчити про складний багатостадійний механізм реакції, наявність таутомерних рівноваг, змінну швидкість лімітуючої стадії реакції. При взаємодії заміщених бензоїлхлориду з аніліном у неполярних розчинниках у синтезі заміщених бензанілідів залежність логарифмічної константи швидкості від σ -констант описують відрізком прямої з $\rho = 0.54$ – 1.24 , що пов'язано з посиленням часткового позитивного заряду на карбонільному атомі вуглецю [23, 26].

Спочатку у вихідній орто-ксилольній реакційній масі знаходяться ХБК, вода, анілін і H_3PO_3 , що утворилася з PCl_3 . Останні, як показано в [6], відразу ж зв'язуються в монофосфіт аніліну (В) за будь-якого мольного надлишку аніліну по відношенню до H_3PO_3 , який не розчиняється в орто-ксилолі в інтервалі температур 20–145 °С, але

розчиняється тільки при додаванні бензойної кислоти, хоча сам із нею не реагує з утворенням бензаніліду:



Для Р(III) або Р(V) у реакціях карбонільних сполук з амінами відомо кілька можливих варіантів механізмів каталізу.

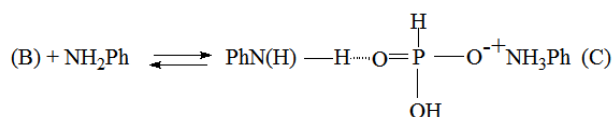
Кислотний каталіз. У роботі [24] описано протонний каталіз фосфористою та фосфорною кислотами у синтезі хіназолінонів реакцією β-кетоефірів з о-амінобензамідами.

У досліджуваній реакції ХБК з аніліном відсутній чистий кислотний каталіз, оскільки фосфорна кислота в порівнянних умовах не активує утворення бензаніліду [5]. На підставі даних [25] щодо зменшення кислотності потенційні каталізатори синтезу ХБа можна розмістити в ряд:

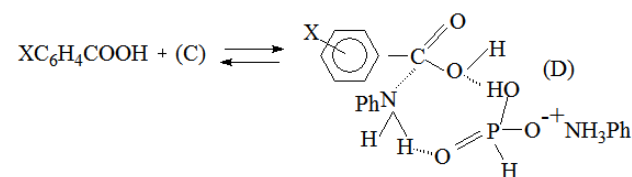
ката- лізатор	H_3PO_3	H_3PO_4	PhCOOH	$\text{PhNH}_3^+ \text{O}_2(\text{H})\text{POH}$
pKa	1.8	2.12	4.17	6.2.

Як видно з цього ряду, найслабкішою кислотою є фосфіт аніліну, хоча він і виявляє максимальну каталітичну активність [6].

Біфункціональний каталіз фосфоровмісними протонними кислотами. За аналогією з відомими прикладами синтезу амідів карбонових кислот [26, 27] спочатку є можливою активація аніліну в комплексі (С), оскільки нуклеофільність фосфору в (В) вища, ніж у фосфористій кислоті:



Далі при взаємодії (С) із ХБК можливий перехід у циклічний комплекс (D), у якому відбувається активація аніліну до нуклеофільної атаки та оксигрупи до

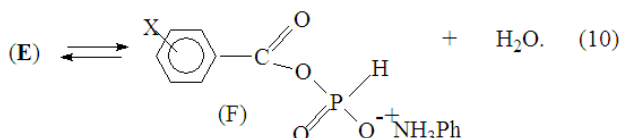
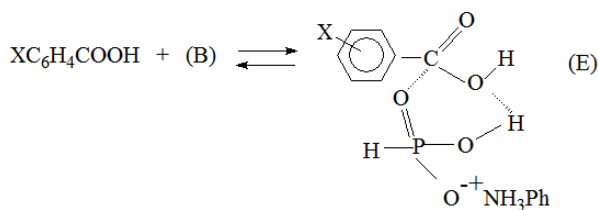


відщеплення від карбоксильної групи з подальшим синтезом ХБа та регенерацією (В)

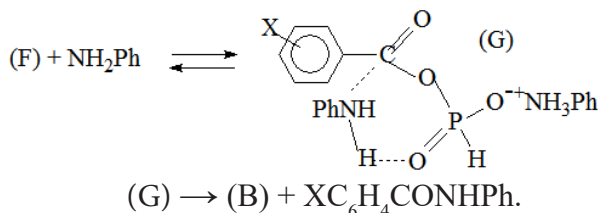


Однак електрофільна частина каталізатора за рахунок оксигрупи фосфіту аніліну в комплексі (D) несе, як показано вище, відносно слабку кислотну функцію, хоча найчастіше у біфункціональних каталізаторах при синтезі амідів вона є превалюючою [26]. Тому не виключено інший вид каталізу.

Нуклеофільні фосфоровмісні каталізатори. Вони відомі у реакціях хлорангідридів карбонових кислот з аріламінами, де беруть участь в утворенні високореакційноздатних проміжних сполук – ацилонієвих солей або ацилфосфітів (або ацилфосфатів) при атаці фосфорильного атома кисню на карбонільну групу, які далі реагують з амінами з утворенням амідів [1, 28]. За аналогією з цим типом каталізу можливо утворення комплексу (Е), що переходить далі в заміщений бензоїлфосфіт (F), що має супроводжуватися виділенням води (рівняння 10):



За цим може слідувати атака аніліну на (F) з утворенням комплексу (G) та його розпад на ХБа та (B):



Зазначимо, що комплекс типу (F) важко виділити через його швидкий гідроліз [26]. Непрямим доказом його утворення може бути відгонка води при кип'ятінні (B) у присутності бензойної кислоти.

Встановлено, що таке кип'ятіння в *орто*-ксилолі протягом 12 год. еквімолекулярних кількостей (B) з бензойною кислотою призводить до виділення в насадку Діна – Старка 1.5 см³ води, що становить 50% від її кількості, що утворюється при протіканні реакції за рівнянням 10 і поступового розчинення або перетворення половини (B), що опосередковано підтверджує синтез ХБа за маршрутом нуклеофільного фосфоровмісного каталізу.

Утворенню комплексу F та атаці аніліном у комплексі G з отриманням ХБа сприяє підвищення електроноакцепторності X,

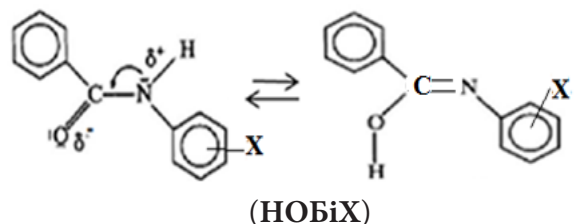
$\rho > 0$, що відповідає більшості експериментальних даних. Наявність зламу на кривих A (рис. 2) і низькі значення $k_{\text{кат.X}}$ для нітробензойних кислот можна пояснити таким чином.

Припускаємо, що концентрація (B) є постійною для реакцій усіх ХБК. Тоді $k_{\text{кат.X}}$ є ефективною константою швидкості, її обчислюють як

$$k_{\text{кат.X}} = k_{\text{X1}} \cdot [\text{B}]_0, \quad (11)$$

де k_{X1} – справжня константа швидкості каталітичної реакції.

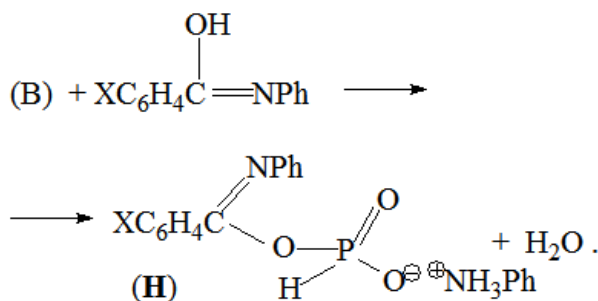
Раніше показано [11,12], що ХБа схильні до амідно-імідної таутомерії і тільки з її урахуванням вдалося пояснити наявність максимуму константи швидкості утворення ХБа при каталізі РВТ в *орто*-ксилольному розчині. Імідна форма (НОБiX) більш притаманна ХБа з електроноакцепторними X, та її утворення підпорядковується рівнянню Гаммета:



При її зв'язуванні з РВТ відбувається інгібування каталізу.

Не виключено, що подібна дезактивація може мати місце при каталізі P(III). Відомим є фосфорилювання атомів як O, так і N у ХБа, легка міграція фосфорилу з азоту на кисень, яка може бути зворотною [29]. Так, наприклад, фосфорний ангідрид P_4O_{10} , не розчинний у трихлорметані, реагує з рядом ХБа з утворенням N-фосфорилованих амідів, які вже мають підвищену розчинність [30].

Тоді можна припустити, що для **B** подібна реакція протікає таким чином, а фосфіт (**H**), що утворюється, не активний в каталізі.

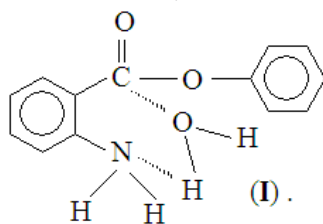


Дійсно, при кип'ятінні в орто-ксилольному розчині протягом 4–6 год бензанілідів з (**B**) спостерігаємо розчинення 35–45% останнього, вочевидь за рахунок їхньої взаємодії. Тоді $k_{\text{кат.X}}$ можна виразити як:

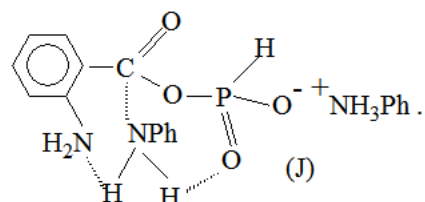
$$k_{\text{кат.X}} = k_{\text{Х1}} \cdot ([\text{B}]_0 - [\text{P}_{\text{імід}}]), \quad (12)$$

де $[\text{P}_{\text{імід}}]$ – концентрація неактивної в каталізі форми (**B**), що пов'язана в комплекс (**H**).

З урахуванням запропонованих можливих структур комплексів та механізму нуклеофільного каталізу розглянемо відносно високу реакційну здатність антранілової кислоти. Відомо [30], що ортоаміногрупа може виступати як внутрішньомолекулярний основний катализатор, наприклад, при гідролізі ефірів антранілової кислоти, де найбільш ймовірний механізм пов'язаний з активацією води за рахунок Н-зв'язку з атомом азоту в комплексі (**I**):

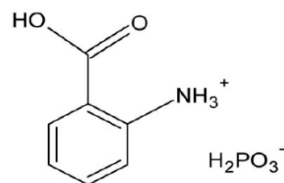


При цьому спостерігається збільшення швидкості реакції порівняно з гідролізом параамінованого відповідного складного ефіру в 50–100 разів. Для нуклеофільного каталізу фосфітом аніліну подібний комплекс (**J**) можна зобразити так:

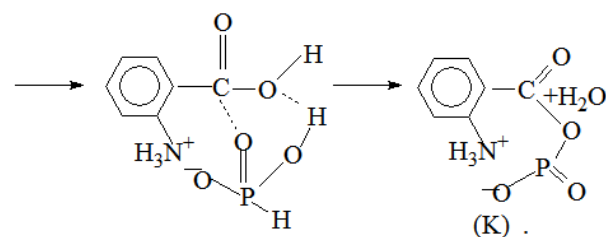
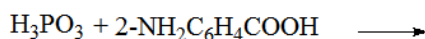


Однак у такому комплексі інші ортозамісники, які мають неподілені пари електронів, а не тільки ортоаміногрупу, повинні виявляти каталітичні властивості, що судячи з відсутності ортоєфекту (рис. 3, крива **A**) не відповідає дійсності.

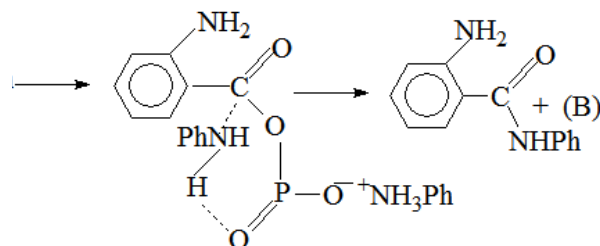
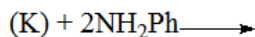
Відомо утворення фосфіту з фосфористої та антранілової кислот [32]:



Не виключено, що в такому фосфіті відбувається пряма активація до нуклеофільної атаки фосфорильного атома кисню на карбонільну групу, що закінчується утворенням ортоамінобензоїлфосфіту (**K**):



Далі (K) може реагувати з аніліном з утворенням антраніланіліду:



Відносна низька реакційна здатність нітробензойних кислот ($X = 2-, 3-, 4-NO_2$) може бути зумовлена не лише утворенням великої кількості (НОБіХ). Відомо окиснення P(III) до P(V) ароматично пов'язаною нітрогрупою [20, 33].

Для підтвердження такого можливого варіанту інгібування каталізу 0.5 г фосфористої кислоти з 0.25 г 4-нітробензойної кислоти кип'ятили упродовж 1 год при перемішуванні в 10 см³ орто-ксилолу в конічній колбі зі зворотним холодильником. Аналіз методом ТШХ (елюент – ізопропанол : ізобутанол : 25%-ная аміачна вода : вода = 8 : 4 : 0.1 : 4) показав наявність у потемнілій до чорного кольору реакційній масі поряд із 4-нітробензойною кислотою ($R_f = 0.71$) плями з $R_f = 0.61$, що темніє впродовж 1 дня, хоча 4-амінобензойна кислота ($R_f = 0.63$) відсутня. Кип'ятіння в цих умовах окремо 4-нітробензойної кислоти і фосфористої кислоти ($R_f = 0.2$, розмита пляма) не показало змін кольору (світлий осад в орто-ксилолі) і ТШХ. Таким чином 4-нітробензойна кислота дійсно може окислювати фосфористу кислоту в киплячому орто-ксилолі з утворенням неідентифікованих продуктів.

Тоді рівняння (12) можна доповнити як

$$k_{кат.X} = k_{X1} \cdot ([B]_0 - [P_{имид}] - [P(V)]), \quad (13)$$

де $[P(V)]$ – концентрація неактивної, окисленої за рахунок нітрогрупи, форми каталізатора.

Як видно з рівняння (13), для нітробензойних кислот є можливим найвище значення k_{X1} та найнижче значення концентрації каталізатора, що пояснює хід кривих А на рис. 2.

Не виключено інші варіанти можливого механізму каталітичного амідуювання, але це питання вимагає подальшого вивчення.

ВИСНОВКИ. Таким чином сполуки P(III) ефективно каталізують взаємодію заміщених бензойних кислот з аніліном, яка протікає в киплячих малополярних розчинниках з інтенсивною відгонкою води, що призводить до отримання анілідів заміщених бензойних кислот із виходом, близьким до кількісного. Нові каталізатори вдало доповнюють раніше використану для цих же цілей каталітичну систему тетрабутоксититан / полібутоксититанати, дозволяють отримувати аніліди амінобензойних кислот із більшою селективністю, а також аніліди оксибензойних кислот. Практичний синтез анілідів заміщених бензойних кислот у присутності P(III) каталізаторів можна проводити у повітряній атмосфері.

Вивчення кінетичних закономірностей перебігу реакції, яку каталізують трихлористим фосфором, показало слабкий вплив замісників: $|p| \leq 0.61$. Гамметівські залежності представлено кривими з максимумом, відрізки прямих характерні лише для окремих груп замісників як мета- і пара-заміщених так і ортозаміщених бензойних кислот.

Один із можливих механізмів реакції полягає в утворенні *in situ* фосфіту аніліну, здатного виступати в ролі нуклеофільного фосфоровмісного каталізатора, що утворює із заміщеною бензойною кислотою відповідний бензоїлфосфіт, який надалі атакує вільна молекула аніліну з отриманням заміщеного бензаніліду.



Автор висловлює подяку спонсору – приватній науково-виробничій комерційній фірмі (ПНВКФ) «Техносервіс», за допомогу в написанні роботи та проведенні аналізів (користування архівом, журнальним фондом, надання матеріалів, приладового парку).

CATALYSIS OF TRIVALENT PHOSPHORUS COMPOUNDS OF THE REACTIONS OF SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS WITH ANILINE.

L. Ya. Shteinberg

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

The catalytic preparation of substituted benzanilides by the reaction of substituted benzoic acids with aniline is an important model process that has been intensively developed recently, in the field of the «green chemistry» concept, direct catalytic amidation, and its study is an urgent scientific and practical task.

Within the framework of solving this problem, the catalysis of the acylation of aniline by substituted benzoic acids with trivalent phosphorus compounds P(III) was studied. It was

established that P(III) in the amount of only 2% mol. from substituted benzoic acid effectively catalyze this reaction, which proceeds in boiling low-polar solvents with intensive water distillation in an air atmosphere, which leads to obtaining anilides of substituted benzoic acids with a yield close to quantitative. The new catalysts, phosphorus trichloride and tribromide, phosphorous acid, successfully complement the catalytic system tetrabutoxytitanate/polybutoxytitanate, previously used for these purposes, allowing to obtain anilides of aminobenzoic acids with greater selectivity, as well as anilides of oxybenzoic acids.

The study of the kinetic regularities of the reaction catalyzed by phosphorus trichloride showed a weak effect of substituents: $|\rho| \leq 0.61$. Hammett dependences are represented by curves with a maximum, straight line segments are characteristic only for certain groups of substituents, both for meta- and para-substituted and for orthosubstituted benzoic acids.

One of the possible mechanisms of acylation is the formation *in situ* in the first minutes of the reaction of aniline phosphite, which can act as an oxygen-nucleophilic catalyst, and, upon interaction with substituted benzoic acid, forms the corresponding benzoyl phosphite, which is then attacked by a free aniline molecule to obtain substituted benzanilide.

The ortho effect for P(III) catalysis is absent or very weak, in the case of aminobenzoic acids. At the same time, anthranilic acid can form a phosphite with phosphorous acid, which directly participates in catalysis.

Keywords: phosphorus trichloride, phosphorous acid, kinetics, reaction rate constant, substituted benzoic acids, substituted benzanilides, aniline, Hammett's equation, catalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Irving C.D., Floreancig J.T., Laulhe S.* Amide synthesis through the in situ generation of chloro- and imido-phosphonium salts // *ACS Omega*. 2020. **5** P.15734–15745.
2. *Leggio A., Bagala J., Belsito E.L., Comandu A., Greco M., Liguori A.* Formation of amides: one-pot condensation of carboxylic acids and amines mediated by TiCl_4 // *Chem. Cent. J.*, 2017. **11**, № 1. P. 87–98.
3. *Chiriac C.I., Onciu M., Tanasa F.* Synthesis of aromatic amides at room temperature using triphenyl phosphite-4-dimethylaminopyridine as reagent // *Designed monomers and polymers*, 2004. **7**. № 4. P. 331–335.
4. *Hu Chen, Xunfu Xu, Liu Liu, Guo Tang, Yufen Zhao.* Phosphorus oxychloride as an efficient coupling reagent for the synthesis of esters, amides and peptides under mild conditions // *RSC Adv.*, 2013. **3**. P.16247–16250.
5. *Штейнберг Л. Я., Бойко В. Д., Кондратов С. А., Шейн С. М., Штейнберг Я. Б.* Катализ соединениями фосфора в реакции бензойной кислоты с анилином // *Журн. орган. химии*, 1992. **28**, № 5. С. 1034–1038.
6. *Штейнберг Л. Я., Диброва В. М., Шейн С. М.* Катализ фосфористой кислотой в синтезе бензанилида // *Укр. хім. журн.*, 2012. **78**, № 2. С. 110–115.
7. *Штейнберг Л. Я., Шейн С. М.* Трихлористый фосфор – катализатор и конденсирующий агент в синтезе бензанилида // *Укр. хім. журн.*, 2012. **78**. № 10. С. 120–126.
8. *Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М.* Влияние растворителей в катализируемой реакции анилина с бензойной кислотой // *Журн. орган. химии*, 2005. **41**, № 7. С. 312–313.
9. *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.
10. *Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Маршалова В.В.* Влияние воды на кинетику каталитической реакции бензойной кислоты с анилином // *Кинетика и катализ*, 2007. **48**, № 5. С. 1–4.
11. *Штейнберг Л. Я.* Вплив замісників на швидкість реакції мета- і паразаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізуються полібутокситанатами // *Укр. хім. журн.*, 2020. **86**. № 6. С. 3–25.
12. *Штейнберг Л. Я.* Вплив замісників на швидкість реакції ортозаміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізуються полібутокситанатами // *Укр. хім. журн.*, 2021. **87**. № 3. С. 18–40.
13. *Походенко В. Д., Дегтярев Л. С., Кошечко В. Г., Куц В. С.* Проблемы химии свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1984.
14. *Кошечко В. Г., Хижный В. А., Походенко В. Д.* Кинетика и механизм окисления стабильных радикалов кислотами Льюиса // *Журн. орган. химии*, 1976. **12**. № 1. С. 103–112.
15. *Гирева Р. Н.* О применении треххлористого фосфора для реакции ацилирования ароматических аминов // *Известия Томского Политехнического института*, 1956. **83**. С. 129–133.
16. *Ван Везер.* Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962.
17. *Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М., Мищенко С. Е., Долмат В. М., Диброва В. М.* Вода как регулятор каталитической активности тетрабутокситанана в реакции амидообразования // *Кинетика и катализ*, 1999. **40**. № 4. С. 566–571.
18. *Nagy D.I., Grün A., Greiner I., Keglevich G.* The Role of phosphorus trichloride and phosphorous acid in the formation of α -hydroxymethylenebisphosphonic acids from the corresponding carboxylic acids – a mechanistic

- overview // *Current Organic Chemistry*, 2017. **21**. № 16. P. 1567–1578.
19. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971.
20. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
21. Cabral J., Laszlo P., Montaufier M.-T., Randriamahafa S.L. The phosphazo route to 2-alkenamides from acrylic acid and its derivatives // *Tetrahedron Letters*, 1990. **31**. № 12. P. 1705–1708.
22. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Учеб. пособ. для вузов. М.: Химия, 1985.
23. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во Ростовского университета, 1966.
24. Zhongwen Li, Jianyu Dong, Xiuling Chen, Qiang Li, Yongbo Zhou, Shuang-Feng Yin. Metal- and oxidant-free synthesis of quinazolinones from β -ketoesters with o-aminobenzamides via phosphorous acid-catalyzed cyclocondensation and selective C–C bond cleavage // *J. Org. Chem.*, 2015. **80**. P. 9392–9400.
25. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. – Л.: Химия, 1964.
26. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981.
27. Тицкий Г. Д., Степко О. П., Литвиненко Л. М. Бифункциональный катализ органическими кислотами пентавалентного фосфора в реакциях образования N-ариламидов. Количественная оценка взаимного влияния заместителей в катализаторе и ариламине // *Журн. орган. химии*, 1975. **11**. № 5. С. 1021–1026.
28. Тицкий Г. Д., Литвиненко Л. М., Степко О. П. Каталитическая активность амидов фосфорорганических кислот в реакции бензоилхлорида с м-хлоранилином в бензоле // Там же, 1974. **44**. № 8. С. 1688–1694.
29. Oberlander E. A., Tebby J. C. Reactions of phosphoric anhydride with acyclic amides. Synthesis of amidines and imides // *Heteroatom Chemistry*, 1998. **9**. № 2. P. 261–263.
30. Efremov D.A., Oberlander E.A., Tebby J.C. Phosphorylation of benzanilides by phosphoric anhydride // *Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements*, 1994. **86**. № 1–4. P. 81–83.
31. Fife T.H., Singh R., Bembi R. Intramolecular general base catalyzed ester hydrolysis. The Hydrolysis of 2-aminobenzoate esters // *J. Org. Chem.*, 2002. **67**. № 10. P. 3179–3183.
32. Benali-Cherif N., Allouche F., Direm A., Soudani K. Hydrogen bonding in 2-carboxyanilinium dihydrogen phosphite at 100 K // *Acta crystallographica. Section E. Structure Reports*, 2009. **65**. № 4. P. o664–o665.
33. Lecomte M., Lipshultz J.M., Kim-Lee S.-H., Li G., Radosevich A.T. Driving recursive dehydration by P^{III}/P^V catalysis: annulation of amines and carboxylic acids by sequential C–N and C–C bond formation // *J Am Chem Soc.*, 2019. **141**. № 32. P. 12507–12512.

REFERENCES

1. Irving C.D., Floreancig J.T., Laulhe S. Amide synthesis through the in situ generation of chloro- and imido-phosponium salts. *ACS Omega*. 2020. **5**: 15734.
2. Leggio A., Bagala J., Belsito E.L., Comandu A., Greco M., Liguori A. Formation of amides: one-pot condensation of carboxylic acids and amines mediated by $TiCl_4$. *Chem. Cent. J.* 2017. **11**(1): 87.
3. Chiriac C.I., Onciu M., Tanasa F. Synthesis of aromatic amides at room temperature using triphenyl phosphite-4-dimethylaminopyridine

- as reagent. *Designed monomers and polymers*. 2004. 7(4): 331.
4. Hu Chen, Xunfu Xu, Liu Liu, Guo Tang, Yufen Zhaoa. Phosphorus oxychloride as an efficient coupling reagent for the synthesis of esters, amides and peptides under mild conditions. *RSC Adv*. 2013. 3: 16247.
 5. Shteinberg L.Ya., Boyko V.D., Kondratov S.A., Shein S.M., Shteinberg Ya.B. Catalysis with phosphorus compounds in the reaction of benzoic acid with aniline. *Zhurn. organ. khimii*. 1992. 28(5): 1034.
 6. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Phosphorous acid catalysis in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn*. 2012. 78(2): 110.
 7. Shteinberg L.Ya., Shein S.M. Phosphorus trichloride – catalyst and condensing agent in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn*. 2012. 78(10): 120.
 8. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. The influence of solvents in the catalyzed reaction of aniline with benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 2005. 41(7): 312.
 9. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Metallocomplex catalysis in the acylation of aniline with substituted benzoic acids. *Zhurn. organ. khimii*. 1988. 24(9): 1968.
 10. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Marshalova V.V. Effect of water on the kinetics of the catalytic reaction of benzoic acid with aniline. *Kinetics and catalysis*. 2007. 48(5): 1.
 11. Shteinberg L.Ya. Influence of substituents on the reaction rate of meta- and parasubstituted benzoic acids with aniline, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn*. 2020. 86(6): 3.
 12. Shteinberg L.Ya. Influence of substituents on the reaction rate of orthosubstituted benzoic acids with aniline, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn*. 2021. 87(3): 18.
 13. Pokhodenko V.D., Degtyarev L.S., Koshechko V.G., Kuts V.S. *Free radical chemistry problems*. (Kyiv: Naukova dumka, 1981) [in Russian].
 14. Koshechko V.G., Khizhny V.A., Pokhodenko V.D. Kinetics and mechanism of oxidation of stable radicals by Lewis acids. *Zhurn. organ. khimii*. 1976. 12(1): 103.
 15. Gireva R.N. On the use of phosphorus trichloride for the acylation reaction of aromatic amines. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute*. 1956. 83: 129.
 16. Van Wazer J.R. *Phosphorus and its compounds*. (Moscow: IL, 1962) [in Russian].
 17. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Mishchenko S.E., Dolmat V.M., Dibrova V.M. Water as a regulator of the catalytic activity of tetrabutoxytitanium in the amide formation reaction. *Kinetics and catalysis*. 1999. 40(4): 566.
 18. Nagy D.I., Grün A., Greiner I., Keglevich G. The Role of phosphorus trichloride and phosphorous acid in the formation of α -hydroxymethylenebisphosphonic acids from the corresponding carboxylic acids – a mechanistic overview. *Current Organic Chemistry*. 2017. 21(16): 1567.
 19. Kirby A.J., Warren S.G. *The Organic chemistry of phosphorus*. (Moscow: Mir, 1971) [in Russian].
 20. Hudson R.F. *Structure and mechanism of reactions of organophosphorus compounds*. (Moscow: Mir, 1967) [in Russian].
 21. Cabral J., Laszlo P., Montaufer M.-T., Randriamahefa S.L. The phosphazo route to 2-alkenamides from acrylic acid and its derivatives. *Tetrahedron Letters*. 1990. 31(12): 1705.
 22. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Chemical kinetics and catalysis. Training for universities*. Moscow: Chimiya, 1985 [in Russian].
 23. Zhdanov Yu.A., Minkin V.I. *Correlation analysis in organic chemistry*. Rostov: Publishing house of Rostov University, 1966 [in Russian].
 24. Zhongwen Li, Jianyu Dong, Xiuling Chen,

- Qiang Li, Yongbo Zhou, Shuang-Feng Yin. Metal- and oxidant-free synthesis of quinaldinones from β -ketoesters with *o*-aminobenzamides via phosphorous acid-catalyzed cyclocondensation and selective C–C bond cleavage. *J. Org. Chem.* 2015. **80**: 9392.
25. Albert A., Serjeant E. *Acid and base ionization constants*. M.-L.: Khimiya, 1964 [in Russian].
26. Litvinenko L.M., Oleynik N.M. *Organic catalysts and homogeneous catalysis*. Kyiv: Naukova dumka, 1981 [in Russian].
27. Titsky G.D., Stepko O.P., Litvinenko L.M. Bi-functional catalysis by organic acids of pentavalent phosphorus in the formation of N-aryl-amides. Quantitative assessment of the mutual influence of substituents in the catalyst and arylamine. *Zhurn. organ. khimii*. 1975. **11**(5): 1021.
28. Titsky G.D., Litvinenko L.M., Stepko O.P. Catalytic activity of amides of organophosphorus acids in the reaction of benzoyl chloride with *m*-chloroaniline in benzene. *Ibid.* 1974. **44**(8): 1688.
29. Oberlander E. A., Tebby J. C. Reactions of phosphoric anhydride with acyclic amides. Synthesis of amidines and imides. *Heteroatom Chemistry*. 1998. **9**(2): 261.
30. Efremov D.A., Oberlander E.A., Tebby J.C. Phosphorylation of benzanilides by phosphoric anhydride. *Phosphorus, sulfur, and silicon and the related Elements*. 1994. **86**(1–4): 81.
31. Fife T.H., Singh R., Bembi R. Intramolecular general base catalyzed ester hydrolysis. The Hydrolysis of 2-aminobenzoate esters. *J. Org. Chem.* 2002. **67**(10): 3179.
32. Benali-Cherif N., Allouche F., Direm A., Soudani K. Hydrogen bonding in 2-carboxyanilinium dihydrogen phosphite at 100 K. *Acta crystallographica. Section E. Structure Reports*. 2009. **65**(Pt.4): o664.
33. Lecomte M., Lipshultz J.M., Kim-Lee S.-H., Li G., Radosevich A.T. Driving recursive dehydration by P^{III}/P^V catalysis: annulation of amines and carboxylic acids by sequential C–N and C–C bond formation. *J Am Chem Soc.* 2019. **141**(32): 12507.

Стаття надійшла 13.07.2022.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TmNi_5

Bohdana Belan¹, Marek Daszkiewicz², Mariya Dzevenko³, Roman Gladyshevskii¹

Department of Inorganic Chemistry,

¹*Ivan Franko National University of L'viv, Kyryla and Mefodia Str. 6,*

79005 L'viv, Ukraine

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,*

P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

³*Kruty Heroes Lviv Lyceum with Intensive Military and Physical Training,*

Pasichna Str. 68, 79038 L'viv, Ukraine

**e-mail: bohdanabelan@gmail.com*

Crystal structure of the TmNi_5 compound has been investigated by means of X-ray single crystal method (Oxford Diffraction X'calibur four-circle diffractometer, MoK_α radiation) for the first time: CaCu_5 -type structure, Pearson symbol $hP6$, space group $P6_3/mmm$, $a = 4.8684(12)$, $c = 3.9541(7)$ Å, $R1 = 0.0529$, $wR2 = 0.1835$ for 80 reflections. Similarly to intermetallic compounds with high transition metal content, atoms in the title structure have rather high coordination numbers: 20 for thulium and 12 for nickel.

Key words: thulium, nickel, crystal structure, single crystal method.

INTRODUCTION. The most efficient method of new compound discovering is the complex investigation of component interaction in ternary system and construction the isothermal section. Such investigations always start from the study the binary systems bounding the investigated ternary system. So far as, the character of component interactions in bounding binary systems have a great influence on interaction in ternary system. As it is shown by our research group systematic research of the phase relations and the crystal chemistry in the ternary systems with rare earth, transition metal and silicon the great influence have the binary RE - T system (RE – rare earth metals, T – transition metal). Unfortunately, these bi-

nary systems have not yet been fully investigated and crystal structure not of all binary compounds have been determined. Good example of this is the Tm-Ni system, where compound TmNi_5 with the CaCu_5 -type structure exist [1–5]. However, according to the literature data, a detailed study of the crystal structure of this compound has not previously been performed. Therefore, we present the results of the complete crystal structure investigation of the TmNi_5 compound.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Starting materials for the preparation of the alloys were ingots of the thulium and nickel with nominal purities $\text{Tm} \geq 99.88$ wt.%, and $\text{Ni} \geq 99.99$ wt.%. The samples

were synthesized by arc-melting under a purified argon atmosphere, using Ti as a getter and a tungsten electrode. To achieve high efficiency of the interaction between the components, the sample was melted twice. The ingot was annealed at 600°C in an evacuated quartz ampoule for 720 h and subsequently quenched in cold water. The weight loss during the preparation of the sample was less than 1 % of the total mass, which was 2 g. After annealing no reaction with quartz was observed and the irregularly shaped single crystals were grown on the surface of the specimen. Single crystals exhibit metallic lustre while ground powders are grey.

The crystal structures of the TmNi_5 compound were investigated by X-ray single-crystal diffraction. X-ray diffraction was performed at room temperature on an Oxford Diffraction X'calibur four-circle diffractometer (MoK α radiation). The structures were solved by direct methods and refined by the SHELX-2018/3 program package [6] with anisotropic atomic displacement parameters. The crystallographic data and details on the data collection for TmNi_5 are listed in Table 1. The final atomic positional and displacement parameters of the compounds are listed in the Table 2. All the crystallographic positions are fully occupied.

Table 1

Crystal data and structure refinement details for TmNi_5 .

Empirical formula	TmNi_5
Formula weight	462
T , K	295(2)
Space group	$P6/mmm$
Pearson code	$hP6$
Unit cell dimensions, Å	$a = 4.8684(12)$, $c = 3.9541(7)$
Volume, Å ³	81.16(4)
No. formula units per unit cell	1
Calculated density, g·cm ⁻³	9.46
Absorption coefficient, mm ⁻¹	55.137
$F(000)$, e	209
Crystal color	metallic
Crystal size, mm	0.027×0.023×0.018
θ range for data collection	4.795–31.996
Index ranges	$-6 \leq h \leq 7$, ± 7 , ± 5
Measured reflections	2395
Independent reflections / R_{int}	81 / 0.0858
Reflections with $I > 2 \sigma(I)$ / R_{σ}	80 / 0.0220
Data / restraints / parameters	81 / 0 / 9
Goodness-of-fit on F^2	1.386
Final $R1$ / $wR2$ [$I > 2 \sigma(I)$]	0.0529 / 0.1835
Final $R1$ / $wR2$ (all data)	0.0514 / 0.1827
Largest diff. peak / hole, e Å ⁻³	2.772 / -4.079

Table 2

Atomic coordinates and thermal displacement parameters for TmNi₅.

Atom	Wyckoff Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} , Å ²
Tm	1 <i>a</i>	0	0	0	0.0194(12)
Ni1	2 <i>c</i>	2/3	1/3	0	0.0168(14)
Ni2	3 <i>g</i>	1/2	0	1/2	0.0265(15)
Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃ = <i>U</i> ₂₃
Tm	0.0253(13)	0.0253(13)	0.0076(14)	0.0126(7)	0
Ni1	0.0239(19)	0.0239(19)	0.003(2)	0.0119(9)	0
Ni2	0.038(2)	0.026(3)	0.012(2)	0.0132(13)	0

Interatomic distances (δ), reduced values of interatomic distances ($\Delta = 100(d - \sum r) / \sum r$, where $\sum r$ is the sum of the respective atomic radii) and coordination numbers of atoms for TmNi₅ are listed in Table 3. Most of interatomic

distances in the structure of our compound are in good agreement with the atomic sizes. The Tm-Ni1 and Ni1-Ni2 interatomic distances are rather short in comparison with the sum of the respective atomic radii.

Table 3

Interatomic distances (*d*, Å), Δ values and coordination numbers of the atoms for TmNi₅ (*r*_{Tm} = 1.746 Å, *r*_{Ni} = 1.246 Å [8]).

Atom		<i>d</i> (Å)	Δ (%)	CN	Atom		<i>d</i> (Å)	Δ (%)	CN
Tm	6 Ni1	2.8107(7)	-6.0	18	Ni2	4 Ni1	2.4257(4)	-2.7	12
	12 Ni2	3.1359(5)	4.8			4 Ni2	2.4342(6)	-2.3	
						4 Tm	3.1359(5)	4.8	
Ni1	6 Ni2	2.4257(4)	-2.7	12					
	3 Ni1	2.8107(7)	12.8						
	3 Tm	2.8107(7)	-6.0						

The projection of the crystal structure of TmNi₅ on the *ab* plane and the coordination polyhedra (CP) of the atoms are shown in Fig. 1. All CP are typical for the structure of compounds with CaCu₅-type structure. The coordination polyhedron of the thulium

atoms [Tm(Ni₁₆Ni₂)₁₂] is hexagonal prism with Ni-capped lateral sides. The Ni1 atom is surrounded by 12-vertices polyhedron [Ni1(Ni₂₆Ni₁₃Tm₃)]. The Ni2 atoms are located inside the icosahedra [Ni2(Ni₄Ni₄Tm₄)].

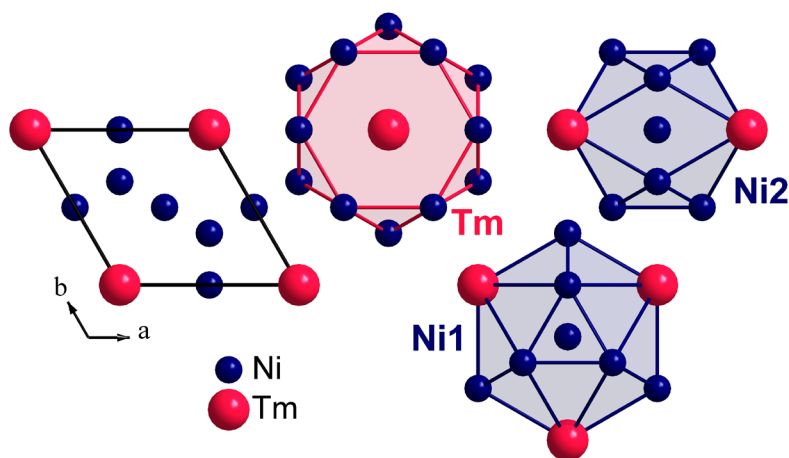


Fig. 1. A projection of the TmNi_5 unit cell on the ab plane and a view of the coordination polyhedra of the atoms.

The structure of TmNi_5 compound (Fig. 2) can be considered as a packing of trigonal bipyramids from nickel atoms which are connected by common apexes along the c direction and in the bc plane. Six such bipyramids build up ring units, which in turn form a hexagonal atomic network. Tm atoms fill holes in the hexagonal rings.

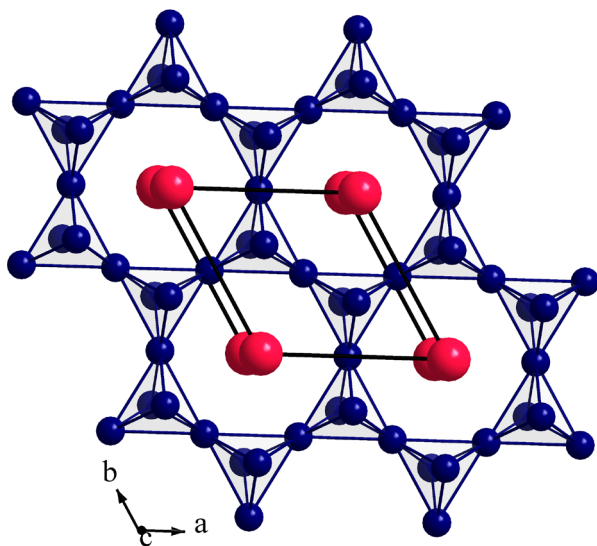


Fig. 2. The hexagonal rings of trigonal bipyramids in the TmNi_5 structure.

Binary RENi_5 compounds with CaCu_5 -type exist in all the systems with rare-earth metals and nickel [7]. Fig.3 displays variations of the linear parameter (V/N) (where V is a volume of the unit cell, N is a number of atoms per unit cell) depending on the size of the RE^{3+} ion (according to Shannon [9]) for the series of the isostructural compounds. The trend observed confirms the effect of the lanthanide contraction.

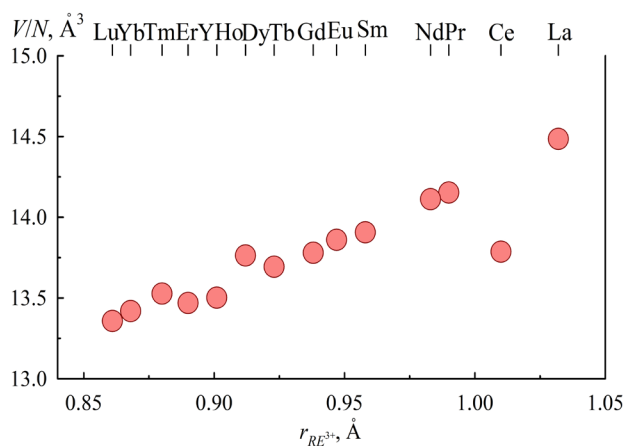


Fig. 3. Dependence of the parameter (V/N) on RE^{3+} radii in the RENi_5 compounds.

CONCLUSIONS. The crystal structure of binary TmNi_5 have been investigated in detail using single crystal X-ray data for the first time. This compound is isotypical to CaCu_5 -type structure. All three crystallographic positions (1a, 2c and 3g) are fully occupied by Tm and Ni respectively. The coordination polyhedral are typical for rare earth binary compounds with high content of nickel.



ACKNOWLEDGMENTS. This study was performed under the project “New substances, materials, types of matter and approaches to energy saving and environmental protection”, state registration number: 0121U113567 (21-01-2022).

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ TmNi_5

Б. Белан^{1*}, М. Дашкевич², М. Дзевенко³,
Р. Гладисhevський¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів 79005, Україна

²Інститут низькотемпературних і структурних досліджень, Польська академія наук, П. О. Бокс 1410, Вроцлав 2, 50-950, Польща

³Львівський ліцей з посиленою військово-фізичною підготовкою імені Героїв Крут, вулиця Пасічна, 68, Львів 79000, Україна

*e-mail: bohdanabelan@gmail.com

Із літератури відомо про існування сполуки складу TmNi_5 у подвійній системі Tm-Ni. Однак детального дослідження кристалічної структури цієї сполуки досі не проводили. Оскільки нам вдалося от-

римати монокристал, ми вперше провели повне дослідження кристалічної структури сполуки TmNi_5 . Зразок синтезовано методом електродугового плавлення. Монокристал відібрано зі зразка, відпаленого за температури 600 °С упродовж 720 год. Масив експериментальних інтенсивностей відбить отримано на автоматичному монокристальному дифрактометрі Xcalibur four-circle Oxford Diffraction (MoK α проміння). Структуру визначено прямими методами за допомогою комплексу програм SHELX-2018/3. Параметри теплового зміщення всіх атомів уточнено в анізотропному наближенні. Сполука кристалізується в структурному типу CaCu_5 , символ Пірсона символ $hP6$, просторова група $P6/mmm$ (№ 191), $a = 4,8684(12)$, $c = 3,9541(7)$ Å, $R = 0,0529$, $wR = 0,1835$ для 80 рефлексів. Усі кристалографічні позиції в структурі досліджуваної сполуки зайнято повністю.

Міжатомні віддалі у структурі сполуки TmNi_5 добре узгоджуються із сумами атомних радіусів компонентів. Атоми тулію характеризуються координаційним числом 20, а менші за розміром атоми нікелю – 12. Координаційні поліедри атомів у структурі сполуки TmNi_5 є типовими для представників структурного типу CaCu_5 . Координаційними багатогранниками атомів тулію $[\text{Tm}(\text{Ni}_6\text{Ni}_{12})]$ є гексагональні призми з бічними сторонами, центрованими атомами нікелю. Координаційними багатогранниками для атомів Нікелю є: 12-вершинники $[\text{Ni}_1(\text{Ni}_6\text{Ni}_3\text{Tm}_3)]$ для атомів Ni_1 та ікосаедри $[\text{Ni}_2(\text{Ni}_4\text{Ni}_2\text{Tm}_4)]$ для атомів Ni_2 .

Структуру сполуки TmNi_5 можна представити як укладку тригональних біпірамід з атомів нікелю, які з'єднані по-шість спільними гранями вздовж напрямку c та в

площині bc . Простір між біпірамідами заповнений атомами тулію.

Бінарні сполуки складу RENi_5 з типом структури CaCu_5 існують у подвійних системах RE-Ni з усіма рідкісноземельними металами.

Ключові слова: тулій, нікель, кристалічна структура, метод монокристалу.

REFERENCES

1. Krypyakevych P.I., Gladyshevskii E.I. The compounds EuNi_5 , TuNi_5 and LuNi_5 and their crystal structures. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR*. 1966.: 769–771 [in Ukrainian].
2. Bayanov A.P. Enthalpies of formation of compounds of the rare earth elements, calculated on the basis of their crystal chemistry. *Inorg. Mater.* 1973. 9: 858–861 [in Russian].
3. Rykhal' R.M., Zarechnyuk O.S., Protasov V.S., Romaka V.A. Isothermal sections of (thulium,lutecium)-nickel-aluminium systems in the range of 0-0.333 atomic parts of rare-earth metals at 1070 K. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B*. 1982. 3: 41–44 [in Ukrainian].
4. Vasilechko L.O., Grin Y.M., Yarmolyuk Y.P. Phase equilibria in the Tm-Ni-Ga system at 600 °C. *Metally*. 1995. 1: 155–159 [in Russian].
5. Fedyna M.F., Bodak O.I., Mokra I.R. Study of the Tm-Ni-Ge System at 670 K and 870 K. *Metally*. 2001. 2: 118–123 [in Russian].
6. Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. C*. 2015. 71: 3–8.
<http://dx.doi.org/10.1107/S2053229614024218>
7. Villars P., Cenzual K., Eds. *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* (release 2018/19). ASM International®, Materials Park, Ohio (USA), 2018.
8. Emsley J. *The Elements, 2nd ed.* Clarendon Press, Oxford, 1991.
9. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *J. Acta. Cryst. A*. 1976. A32: 751–767.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Стаття надійшла 22.07.2022.

SYNTHESIS, X-RAY CRYSTAL STRUCTURE, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF DICHLORO-BIS(3,5-DIMETHYL-4-AMINO-1H-PYRAZOLE) COBALT(II)

Y.M. Davydenko, V.O. Pavlenko, O.S. Vynohradov, I.O. Fritsky

Department of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 64/13, Kyiv 01601, Ukraine

e-mail: davydenko300808@gmail.com

The synthesis and characterization of mononuclear Co(II) complex based on 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole are reported. IR and UV/Vis spectroscopy characterization of the complex are described. The synthesis, results of IR, NMR spectroscopy and elemental analysis of 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole are also reported. X-ray analysis of $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$ complex reveals that the cobalt atom has a tetrahedral coordination environment formed by two nitrogen atoms belonging to the two 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole ligands [$\text{Co1-N1} = 2.005(3)$ and $\text{Co1-N5} = 2.006(3)\text{\AA}$] and two chlorine atoms [$\text{Co1-Cl2} = 2.2400(11)$ and $\text{Co1-Cl1} = 2.2863(12)\text{\AA}$]. In the crystal structure the molecules are linked through intermolecular ($\text{N-H}\cdots\text{N}$, $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$) and intramolecular non-classical ($\text{C-H}\cdots\text{Cl}$) hydrogen bonds. Hirshfeld surface analysis of the intermolecular contacts reveals that the most important contributions for the crystal packing are from $\text{H}\cdots\text{H}$ (47.1%) and $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$ (28.5%) contacts.

Keywords: pyrazole, cobalt complexes, crystal structure, X-ray crystallography, Hirshfeld surface analysis.

INTRODUCTION. Pyrazole ligands are widely used in different areas of coordination, bioinorganic, supramolecular chemistry and in molecular electronics because of their marked tendency to form high nuclearity species exhibiting specific magnetic properties which also can be used for the development of structural and functional models of active sites of some metalloenzymes [1–2].

Transition metal complexes containing the pyrazole heterocycle are well studied [3–5].

Due to the presence of N-N bridging function in the pyrazole ring, these ligands can form polynuclear complexes with specific molecular topology. In this case, triangular azametallacrowns have been a much more common structure type [6–10]. The neutral pyrazole ligands usually bind to metal ions *via* the pyridine-type nitrogen atom and provide to form of the mononuclear complexes [11–14]. Despite the considerable amount of available data on the 3,5-substituted pyrazole compounds,

3,4,5-substituted pyrazole-based complexes have been studied very unevenly. We have been interested in how the steric factors, namely the presence of NH_2 substitute in the fourth position of the 3,5-dimethyl-1H-pyrazole, can influence the final crystal structure.

In this regard, in this work, we performed the synthesis of 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole and Co(II) complex with it was also studied.

Although the X-ray structure of the title compound was previously reported [15], we used another solvent for the preparation of $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$. Additionally, IR and UV/Vis spectroscopic characterization of the complex are described. The synthesis, results of IR, NMR spectroscopy and elemental analysis of 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole are also reported. Hirshfeld surface analysis of the intermolecular contacts of the title compound was also performed.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. All chemicals and solvents were commercial products of reagent grade and used without further purification. Microanalyses were performed with a Perkin – Elmer 2400 CHN. IR spectra (KBr pellets) were recorded with a Perkin – Elmer Spectrum BX FT-IR in the range of 400–4000 cm^{-1} . Absorbance UV/Vis spectra were registered with a Varian Cary 50 spectrophotometer in the range of 200–1000 nm at room temperature. ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker AC-400 spectrometer (400 MHz) at room temperature. For X-ray structure determination, single crystals of $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$ were mounted on a Nonius four circle diffractometer equipped with a CCD camera and a graphite monochromated $\text{Mo K}\alpha$ radiation source ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Data were collected at 293K. Effective absorption correction

was performed (SCALEPACK [16]). The structure of the complex was solved with the direct method using SIR-97 [17] software and was refined with full matrix least squares method on F2 using SHELXL-97 program [18]. H atoms were treated by a riding model. Crystallographic data are summarized in Table 1.

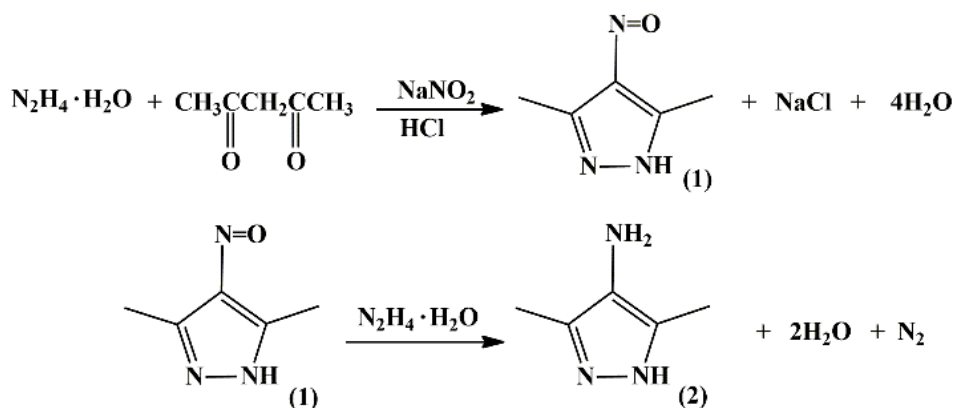
Table 1.

Crystal data and structure refinement for $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$.

<i>Chemical formula</i>	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CoN}_6$
<i>Mr</i>	352.13
<i>Crystal system, space group</i>	Triclinic, $P - 1$
<i>Temperature (K)</i>	293
<i>a (Å)</i>	9.2036(7)
<i>b (Å)</i>	9.2100(8)
<i>c (Å)</i>	10.0872(8)
α (°)	94.738(5)
β (°)	106.089(5)
γ (°)	107.844(5)
<i>V (Å³)</i>	768.81(11)
<i>Z</i>	2
<i>Density (Mg/m³)</i>	1.521
<i>Radiation type</i>	$\text{Mo K}\alpha$
μ (mm ⁻¹)	1.46
<i>Crystal size (mm)</i>	$0.15 \times 0.15 \times 0.1$
<i>F(000)</i>	362
<i>Theta range θ, (°)</i>	0.998–27.485
<i>Reflections collected</i>	3365
<i>G.O.F.</i>	1.007
<i>Final R indices</i> <i>R1 ma wR2 [$I > 2\sigma(I)$]</i>	$R1 = 0.0951$ $wR2 = 0.0471$
<i>R indices</i> <i>R1 ma wR2 (all data)</i>	$R1 = 0.1298$ $wR2 = 0.1075$
<i>Largest diff. peak and hole (e. Å⁻³)</i>	0.396, -0.561

The synthesis of 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole (L) was carried out according to the following method. 50 g (0.50 mol) of freshly distilled acetylacetone, 45 mL of concentrated HCl and 250 mL of water were placed into a four-neck 1L round bottom flask equipped with a stirrer, reflux condenser, thermometer, and addition funnel. The mixture was cooled with stirring in an ice bath to 5 °C and a solution of NaNO₂ (36 g; 0.52 mol) in 100 mL of water was dropwise added to it over 10–15 minutes. After consecutive stirring for 20 min, 27.5 g (0.55 mol) of 85% hydrazine hydrate was added to the reaction mixture. After that 85 g of NaCl was added to the reaction flask to precipitate the product and the mixture was stirred for 1.5 hours at r.t. The obtained blue crystals were

filtered off and air-dried. Subsequent treatment of the isolated product by refluxing of its mixture with anhydrous benzene (800 mL) during 5–7 min allowed to selectively dissolve 3,5-dimethyl-4-nitroso-1H-pyrazole (1), in Scheme 1, whereas NaCl was insoluble in these conditions and was filtered off from the hot solution. Slow cooling of the filtrate to 10 °C led to the crystallization of 3,5-dimethyl-4-nitroso-1H-pyrazole (m.p. 128–129 °C), which turned green in the air. To increase the yield of the product, the filtered off (on the first purification step) solid was mixed with the filtrate and obtained mixture was refluxed, filtered and the new filtrate was cooled to 10 °C, which led to the second portion of the product. Yield: 62.5 g; 90%.



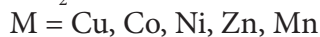
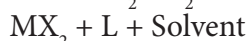
Scheme 1. Synthesis of 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole.

Hydrazine hydrate (90%, 93 mL; 0.5 mol) was added to 3,5-dimethyl-4-nitroso-1H-pyrazole (62.5 g; 0.5 mol) in ethanol (650 mL) and placed into a three-neck round-bottom flask equipped with a stirrer, reflux condenser, and thermometer. At that temperature of reaction mixture increased to 60–65 °C. The mixture was refluxed under constant stirring for 3 hours, which was accompanied by its color change from green to

yellow-brown. The solvent was completely distilled off and the resulting crystalline residue was washed with cold ethanol (20–25 mL) and air-dried. The yield of the crystalline product (2), in Scheme 1, was 52.0 g (93%). ¹H NMR (DMSO-d₆), δ: 2.11 (s, 6H; 2CH₃), 6.10 (s, 2H; NH₂), 12.55 (br. s., 1H; NH). Elemental analysis: calculated (%): C 54.05; H 8.11; N 37.83. Found: C 54.04; H 8.10; N 37.85.

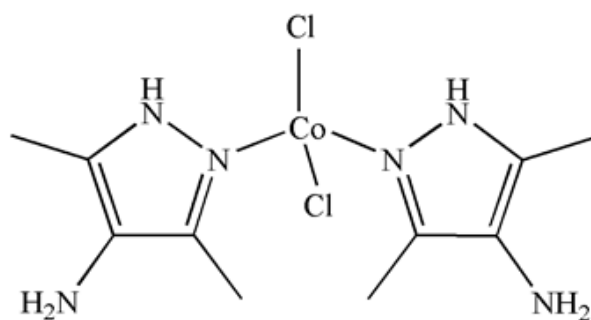
The preparation of the title compound was carried out according to the following method. Cobalt (II) chloride hexahydrate (0,0071 g, $3 \cdot 10^{-5}$ mol) and 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole (0,0033 g, $3 \cdot 10^{-5}$ mol) were dissolved in methanol (1 mL). The blue mixture was stirred for 15 min at ambient temperature. The resulting blue solution was left to stand at room temperature. Slow evaporation of the solvent in 2 days yielded the blue crystals of the mononuclear complex (Scheme 2). Yield 93%. Elemental analysis: calculated (%): C 34.09; H 5.11; N 23.86. Found: C 34.03; H 5.10; N 23.85.

The synthesis of coordination compounds with 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole (L) was performed with various salts (MX_2) of different 3d-metals, but crystals suitable for X-ray were obtained only in the case of interaction of L with $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.



Solvents = H_2O , CH_3OH , DMF

The formation of the title compound proceeds according to the following reaction Scheme 2.



Scheme 2. Formation of the title compound $[Co(C_5H_9N_3)_2Cl_2]$.

To confirm the fact of coordination of the ligand to the metal ion, an IR study of the obtained complex $[Co(C_5H_9N_3)_2Cl_2]$ was compared with the spectra of the ligand. (Figure 1).

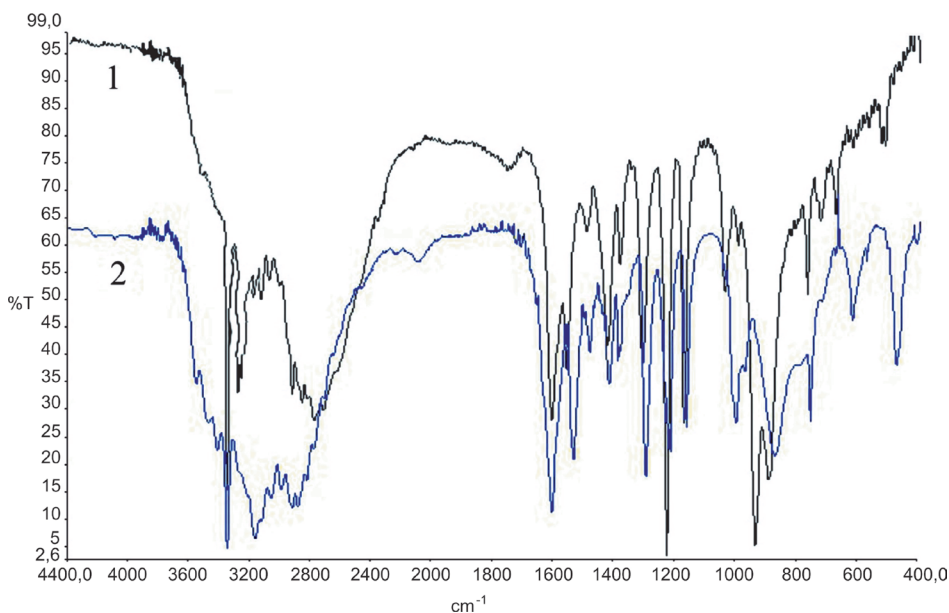


Fig. 1. IR spectra of complex $[Co(C_5H_9N_3)_2Cl_2]$ (1) and 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole (2).

In the comparative analysis of the IR spectra of the synthesized complex and ligand, the main attention was paid to the absorption bands corresponding to the oscillations of the functional groups of the ligand. Accordingly, in the IR spectra of $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$ and 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole observed an intense sharp band of the valence oscillations of $\nu(\text{NH})$ in the region of 3350 cm^{-1} (for complex), 3347 cm^{-1} (for L). Both spectra have several bands in the region of $2880\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the asymmetric and symmetric stretch of $\nu(\text{NH}_2)$; scissoring oscillations of (NH_2) for complex 1561 cm^{-1} , for 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole – 1537 cm^{-1} . There are several bands in the region of $2700\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the oscillations of $\nu(\text{CH}_3)$ asymmetric and symmetric stretch, in the region of $1386\text{--}1427\text{ cm}^{-1}$ of $\rho(\text{CH}_3)$ asymmetric and symmetric stretch. A rather intense and sharp peak in the region of 1232 cm^{-1} (for complex) and 1299 cm^{-1} (for L) indicates the presence of $\nu(\text{C-N})$ oscillations. A band is pre-

sent in the absorption region of $\nu(\text{C=N})$ oscillations: 1609 cm^{-1} (for complex) and 1607 cm^{-1} (for L) [19]. In view of the above facts, it can be stated indicating the presence of a coordinated but not deprotonated ligand.

The electronic spectra of the title compound (Figure 2, B) and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figure 2, A) in the same solvent (methanol solution) indicate absorption maxima at 600 and 670 nm for $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and at 600 and 650 nm for the complex. The first of these bands in each case appear as shoulders and may be attributed to charge transfer from the ligand to cobalt, and the second can be assigned as the d–d transitions of cobalt(II) ions. During complex formation, the most intense band is shifted to the short-wavelength region by 20 nm in comparison with $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Since the expected data for octahedral cobalt complexes are 400–500 nm (chromophore $\text{CoO6} - \text{CoN6}$), and for tetrahedral complexes are 600–700 nm (chromophore CoN4), the results suggest the tetrahedral structure of the obtained complex [20].

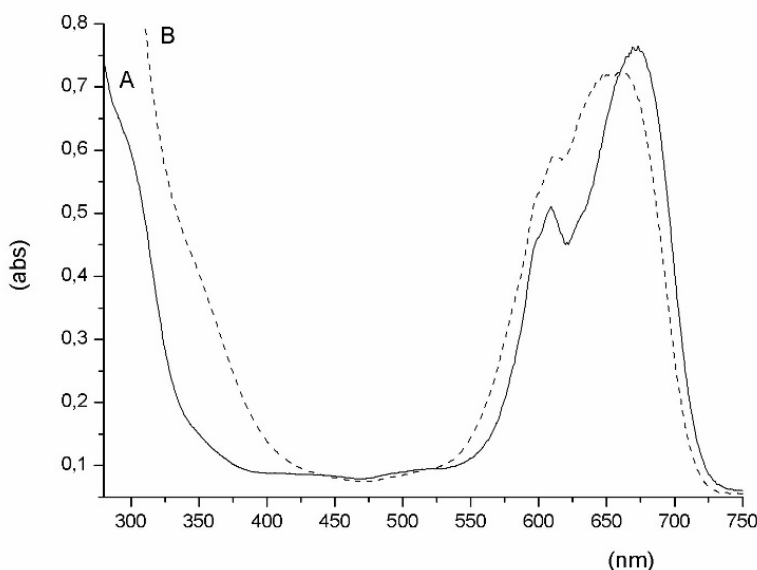


Fig. 2. Absorbance (methanol solution) electronic spectra of the title compound (B) and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A).

In the title compound, 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole is a neutral ligand bound to cobalt ion *via* the pyridine-type nitrogen atom thus providing the formation of the mononuclear complex (Figure 3).

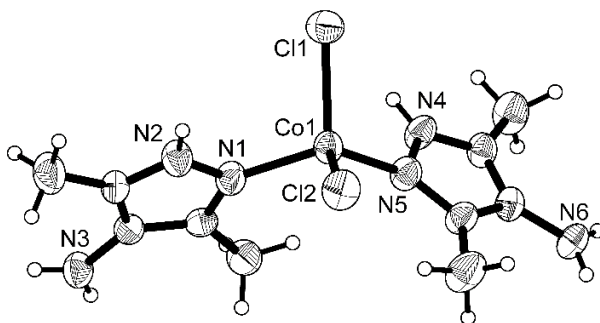


Fig. 3. The molecular structure of $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$, shows the atom-numbering scheme and the cobalt coordination environment. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The Co as the central atom has a tetrahedral coordination environment formed by two nitrogen atoms belonging to the two 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole ligands [$\text{Co1-N1} = 2.005(3)$ and $\text{Co1-N5} = 2.006(3)$ Å] and two chlorine atoms [$\text{Co1-Cl2} = 2.2400(11)$ and $\text{Co1-Cl1} = 2.2863(12)$ Å] (Table 2). The bond lengths Co–N (varying in the range of $2.001(0) - 2.049(0)$ Å) and Co–Cl (varying in the range of $2.222(0) - 2.252(0)$ Å) for similar compounds were found in the literature [21, 22]. Hence, the distances Co–N and Co–Cl of the title complex are typical.

Table 2.

Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) of $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$. Symmetry codes: (i: $-1+x, y, z$; ii: $-1-x, 1-y, 2-z$).

Co1–N1	2.007(3)
Co1–N5	2.008(3)
Co1–Cl1	2.2861(13)

Co1–Cl2	2.2404(12)
$\text{N2}^{\text{ii}}-\text{H2}^{\text{ii}}\cdots\text{N6}$	2.859(14)
$\text{N4}^{\text{i}}-\text{H4}^{\text{i}}\cdots\text{N3}^{\text{ii}}$	2.942(7)
$\text{N6}-\text{H6A}\cdots\text{Cl1}$	2.736(6)
$\text{N3}-\text{H3B}\cdots\text{Cl1}$	2.791(11)
$\text{C6}-\text{H6C}\cdots\text{Cl2}$	2.713(4)
$\text{Cl1}-\text{Co1}-\text{N5}$	103.65(11)
$\text{Cl1}-\text{Co1}-\text{N1}$	104.88(11)
$\text{Cl1}-\text{Co1}-\text{Cl2}$	114.21(5)
$\text{N1}-\text{Co1}-\text{N5}$	116.00(14)
$\angle\text{N2}^{\text{ii}}-\text{H2}^{\text{ii}}\cdots\text{N6}$	175.09(27)
$\angle\text{N4}^{\text{i}}-\text{H4}^{\text{i}}\cdots\text{N3}^{\text{ii}}$	163.51(23)
$\angle\text{N6}-\text{H6A}\cdots\text{Cl1}$	171.14(26)
$\angle\text{N3}-\text{H3B}\cdots\text{Cl1}$	133.02(26)
$\angle\text{C6}-\text{H6C}\cdots\text{Cl2}$	148.61(36)

In the crystal packing (Figure 4) the molecules of complex $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$ are connected through intermolecular hydrogen bonds ($\text{N2-H2}\cdots\text{N6}$, $\text{N4-H4}\cdots\text{N3}$, $\text{N3-H3B}\cdots\text{Cl1}$, $\text{N6-H6A}\cdots\text{Cl1}$) hydrogen bonds in the two-dimensional polymer. The hydrogen bonds $\text{N-H}\cdots\text{N}$ are formed by N, H atoms of NH- and NH_2 -groups from 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole. Additionally, NH_2 -group forms the intermolecular hydrogen bonds with the chlorine atoms ($\text{N6-H6A}\cdots\text{Cl1}$, $\text{N3-H3B}\cdots\text{Cl1}$). The non-classical intramolecular hydrogen bonds between the chloride anions and CH_3 -groups of the ligand ($\text{C6-H6C}\cdots\text{Cl2}$) are also present in the crystal packing of the complex $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Due to such organization of crystal packing the intermolecular hydrogen bonds $\text{N-H}\cdots\text{N}$ take part in forming the sixteen- and twenty-membered cycles, which are interchangeable in the molecular structure. The four mo-

lecules of the ligand with two Co atoms are connected by hydrogen bonds N4-H4...N3 and take part in forming the sixteen-membered cycle. The interchangeable hydrogen bonds N2-H2...N6 and N4-H4...N3 from four

molecules of the ligand take part in the formation of the twenty-membered cycle. In the crystal packing the shortest intrachain Co...Co separations are 7.407(27) Å.

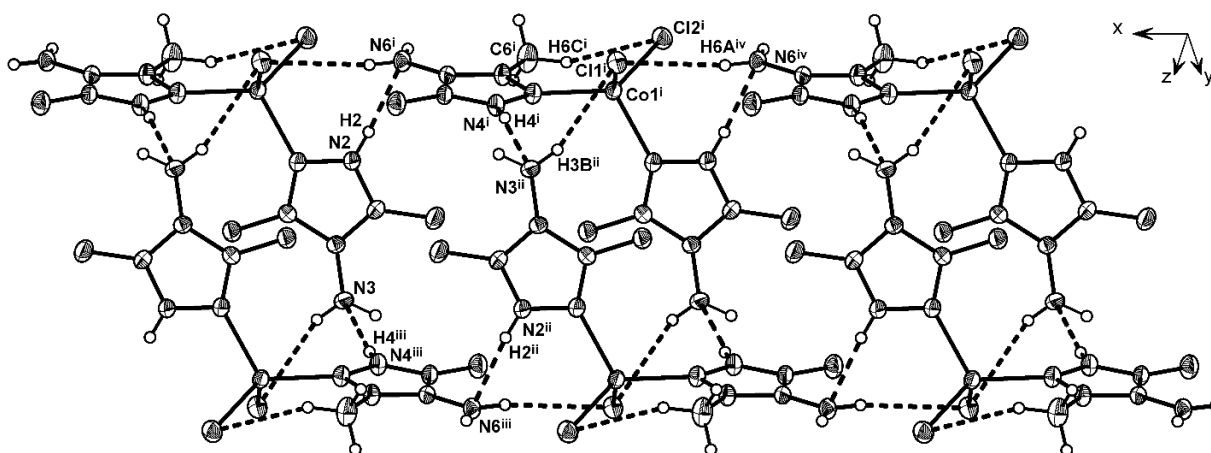


Fig. 4. A crystal packing diagram of the complex $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$ shows hydrogen bonds as underlined dotted lines and shaded black, which link the molecules of the title compound in the two-dimensional polymer.

[Symmetry codes: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $-1-x, 1-y, 2-z$; (iii) $-x, 1-y, 2-z$; (iv) $-2+x, y, z$].

The Hirshfeld surface analysis and the associated two-dimensional fingerprint plots were performed using Crystal Explorer 17.5 software [23], with a standard resolution of the three-dimensional d_{norm} surfaces plotted over a fixed color scale of -0.6232 (red) to 1.6217 (blue) a.u. There are 12 red spots on the d_{norm} surface (Figure 5).

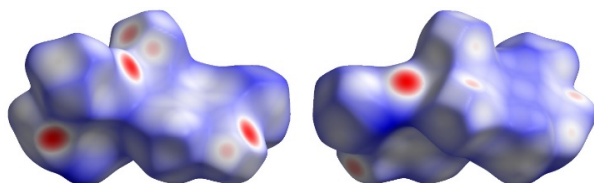


Fig. 5. Two projections of Hirshfeld surfaces mapped over d_{norm} showing the intermolecular interactions within the molecule.

The dark-red spots arise as a result, of short interatomic contacts and represent negative d_{norm} values on the surface, while the other weaker intermolecular interactions appear as light-red spots. The Hirshfeld surfaces mapped over d_{norm} are shown for the $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ and $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ contacts, the overall two-dimensional fingerprint plot and the decomposed two-dimensional fingerprint plots are given in Figure 6.

All short interatomic contacts are in the range of $1.829\text{--}2.782$ Å. The shortest contacts are $\text{NH}\cdots\text{N}$ and the longest contacts are $\text{NH}\cdots\text{Cl}$. The most significant contributions to the overall crystal packing are from $\text{H}\cdots\text{H}$ (47.1%), $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$ (28.5%), $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ (12.9%) and

H...C/C...H (9.7%) contacts. The small contribution of the other weak intermolecular C...Cl/Cl...C (0.7%), C...C (0.4%), H...Co/Co...H (0.3%), C...N/N...C (0.2%), C...Co/Co...C (0.1%) and Cl...Cl (0.1%) contacts has a negligible ef-

fect on the packing. Also, quantitative physical properties of the Hirshfeld surface for this compound were obtained, such as molecular volume ($377.18 \text{ \AA}^3$), surface area ($345.22 \text{ \AA}^2$), globularity (0.731), as well as asphericity (0.154).

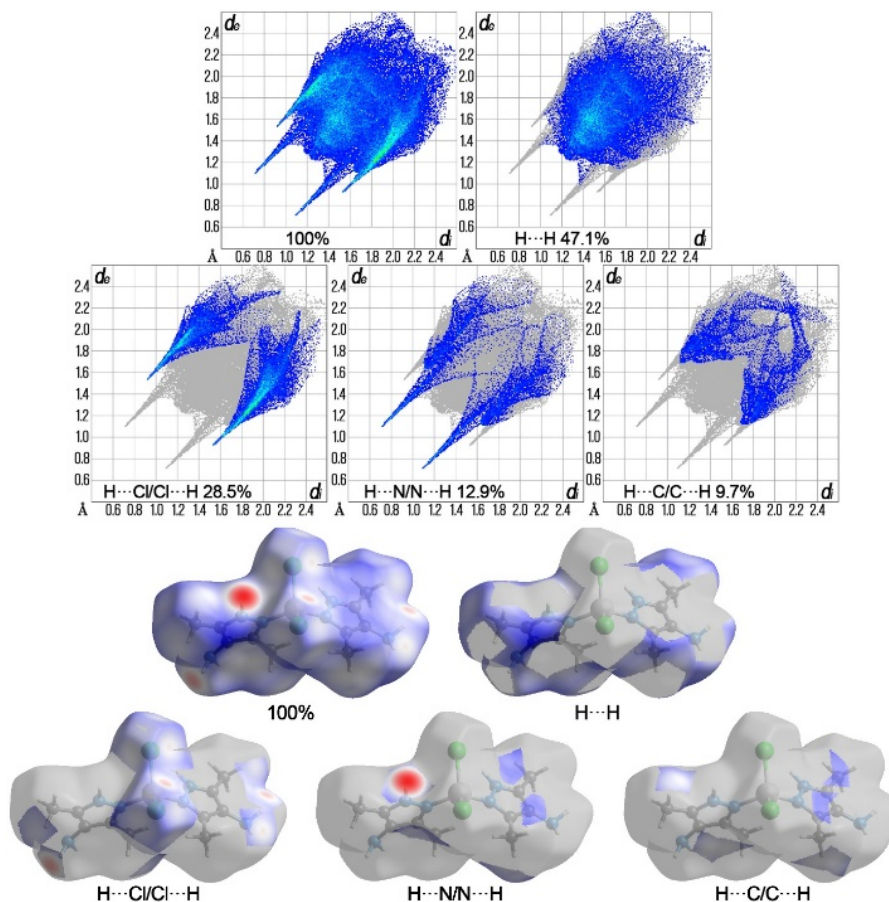


Fig. 6. The overall two-dimensional fingerprint plot and those delineated into specified interactions. Hirshfeld surface representations with the function d_{norm} plotted onto the surface for the different interactions.

CONCLUSIONS. The present work describes the synthesis and characterization of the mononuclear coordination compound $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$. X-ray analysis of the complex reveals that the cobalt atom has a tetrahedral coordination environment formed by two nitrogen atoms belonging to the two 3,5-dimethyl-4-amino-1H-pyrazole and two chlorine

atoms. In the crystal structure the molecules are linked through intermolecular hydrogen bonds ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$) and non-classical intramolecular hydrogen bonds ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$). It was found that the introduction to the 4th position of the 3,5-dimethyl-1H-pyrazole NH_2 group does not contribute to the participation of the latter in coordination. The reason for this

fact may be the weak σ -donor capacity of the NH_2 group in the pyrazole cycle. Hirshfeld surface analysis was used to study intermolecular interactions in the crystal. The 2D-fingerprint plot calculations displayed the $\text{H}\cdots\text{H}$ and $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$ contacts that were the most significant interaction with the Hirshfeld surface.



ACKNOWLEDGEMENTS. This work was supported by the Ministry of Education and Science of Ukraine grant number 22BF037-09.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА АНАЛІЗ ПОВЕРХНІ ХІРШФЕЛЬДА КОМПЛЕКСУ ДИХЛОРО-БІС(3,5-ДИМЕТИЛ-4-АМІНО-1Н-ПІРАЗОЛ) КОБАЛЬТУ(II)

**Ю. М. Давиденко, В. О. Павленко,
О. С. Виноградов, І. О. Фрицький**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
Київ 01601, Україна
e-mail: davydenko300808@gmail.com

Синтезовано та охарактеризовано методами ЕСП, ІЧ-спектроскопії моноядерний комплекс Co(II) на основі 3,5-диметил-4-аміно-1Н-піразолу. Методом РСТА встановлено молекулярну будову отриманої в кристалічному стані сполуки $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$, в якій атом кобальту знаходиться у викривленому тетраедричному оточенні N_2Cl_2 , що сформоване завдяки координації атомів хлору [$\text{Co1}-\text{Cl2} = 2.2400(11)$ і $\text{Co1}-\text{Cl1} = 2.2863(12)$ Å] та піридинових атомів азоту від двох недепротоно-

ваних монодентатно координованих молекул ліганду [$\text{Co1}-\text{N1} = 2.005(3)$ і $\text{Co1}-\text{N5} = 2.006(3)$ Å]. Наведено синтез 3,5-диметил-4-аміно-1Н-піразолу, а також характеристику ліганду за допомогою ЯМР, ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу. Кристалічна структура моноядерного комплексу додатково застabilізована міжмолекулярними водневими зв'язками ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$) та некласичними внутрішньомолекулярними водневими зв'язками ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$). Аналіз поверхні Хіршфельда показав, що найбільш важливий внесок у кристалічну упаковку вносять міжмолекулярні $\text{H}\cdots\text{H}$ (47.1%) та $\text{H}\cdots\text{Cl}/\text{Cl}\cdots\text{H}$ (28.5%) контакти.

Ключові слова: піразол, комплекс кобальту, кристалічна структура, РСТА, аналіз поверхні Хіршфельда.

REFERENCES

1. Krämer R. Bioinorganic models for the catalytic cooperation of metal ions and functional groups in nuclease and peptidase enzymes. *Coord. Chem. Rev.* 1999. **182**(1): 243–261. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(98\)00235-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(98)00235-5)
2. Kahn O. Molecular Magnetism. VCH Publishers New York. 1993.
3. Klingele J., Dechert S., Meyer F. Polynuclear transition metal complexes of metal...metal-bridging compartmental pyrazolate ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2009. **253**(21–22): 2698–2741. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.03.026>
4. Mezei G., Rivera-Carrillo M., Raptis R.G. Effect of copper-substitution on the structure and nuclearity of Cu(II) -pyrazolates: from trinuclear to tetra-, hexa- and polynuclear complexes. *Inorg. Chim. Acta* 2004. **357**: 3721–3732. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.05.022>
5. Davydenko Y.M., Fritsky I.O., Pavlenko V.O., Meyer F., Dechert S. Bis(acetato- $2\text{O},\text{O}'$)

- bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole- N2)copper(II). *Acta Crystallogr.* 2009. Sect. E **65**: m691–m692. <https://doi.org/10.1107/S1600536809019400>
6. Casarin M., Corvaja C., Di Nicola, Falcomer C., Franco L.D., Monari M., Pandolfo L., Pettinari C., Piccinelli F. One-dimensional and two-dimensional coordination polymers from self-assembling of trinuclear triangular Cu(II) secondary building units. *Inorg. Chem.* 2005. **44**: 6265–6276. <https://doi.org/10.1021/ic050678l>
 7. Monica G.L., Ardizzoia G.A. The Role of the Pyrazolate Ligand in Building Polynuclear Transition Metal Systems. *Prog. Inorg. Chem.* 2007. 151–238. <https://doi.org/10.1002/9780470166475.ch3>
 8. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. Structural and Functional Evolution of Metallacrowns. *Chem. Rev.* 2007. **107**(11): 4933–5003. <https://doi.org/10.1021/cr078200h>
 9. Pandolfo L., Pettinari C. Trinuclear copper (II) pyrazolate compounds: a long story of serendipitous discoveries and rational design. *Cryst. Eng. Comm.* 2017. **19**: 1701. <https://doi.org/10.1039/C7CE00009J>
 10. Haralampos M.N., Chakraborty I., Raptis R.G. Tri-, deca- and dodecanuclear Co(III)–pyrazolate metallacycles. *Chem. Com.* 2010. **46**(15): 2569–2571. <https://doi.org/10.1039/B920486E>
 11. Karmakar A., Bania K., Baruah A.M., Baruah J.B. Role of nitro-substituent in pseudo-poly-morphism and in synthesis of metal carboxylato complexes of copper, zinc and manganese. *Inorg.Chem.Com.* 2007. **10**(8): 959–964. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2007.04.026>
 12. Giles I.D., DePriest J.C., Deschamps J.R. Effect of substitution and the counterion on the structural and spectroscopic properties of Cu^{II} complexes of methylated pyrazoles. *J. Coord. Chem.* 2015. **68**(20): 3611–3635. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1077952>
 13. Takahashi P.M., Melo L.P., Frem R.C.G., Neto A.V.G., Mauro A.E., Santos R.H.A., Ferreira J.G. Self-assembly of metallosupramolecules directed by (N–H)₂⋯SCN–M (M=Co, Ni), C–H⋯π and π–π synthons. *J. Mol. Struct.* 2006. **783**(1–3): 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.08.031>
 14. Khan S.A., Noor A.K., Rhett S.H., Shah A., Khan E. Syntheses, molecular structure, and electrochemical investigations of cobalt(II), copper(II), palladium(II), and zinc(II) complexes with 3-methylpyrazole. *J. Coord. Chem.* 2014. **67**(14): 2425–2434. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.938066>
 15. Xing-Wei C., Zhao Y., Guang-Fan Han. Dichloridobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-amine-*j*N2)cobalt(II). *Acta Crystallogr.* 2008. Sect. E **64**: m1012. <https://doi.org/10.1107/S1600536808020461>
 16. Otwinowski Z., Minor W. Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode, in: Carter CWJ, Sweet RM (Eds.), *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography. Academic Press* 1997. Part A. **276**: 307–326.
 17. Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Spagna R. *J. Appl. Cryst.* 1999. **32**:115.
 18. Sheldrick G.M., SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen 1997.
 19. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy*. Moscow, MGU, 2012 (in Russian).
 20. Liver E. *Electronic spectra of inorganic compounds*. Moscow. Mir (in Russian). 1987.
 21. Agre V.M., Krol I.A., Trunov V.K. Crystal and molecular structure of dichloro-bis-(1H-3,5-diethyl-4-methylpyrazole-N2)cobalt (II). *Koord. Khim.* 1978. **4**(10): 1603–1607.
 22. Verweij P.D., Rietmeijer F.J., De Graaff R.A.G., Erdonmez A., Reedijk. *J. Inorg. Chim. Acta.* 1989. **163**: 223.
 23. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals. *J. Appl. Cryst.* 2021. **54**(3): 1006–1011.

Стаття надійшла 08.07.2022.