

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 3

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. М. Козачкова, Н. В. Царик, О. В. Пальчик, В. І. Пехньо, В. В. Трачевський
КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКІЛЕНДІАМІНТЕТРА(МЕТИЛЕН-
ФОСФОНОВИХ) КИСЛОТ 3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

В. М. Нікітенко, Ю. С. Японцева, В. С. Кублановський
ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ТА КОНСТАНТИ СТІЙКОСТІ ПОЛІЛІГАНДНИХ
ЦИТРАТНО-МОЛІБДАТНИХ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ (II) 15

О. В. Медвежинська, А. О. Омельчук, І. А. Швайка, І. Д. Швайка, Л. І. Проскурка
ВЗАЄМОДІЯ ВОЛЬФРАМ (VI) ОКСИДУ ТА КАЛЬЦІЙ ВОЛЬФРАМАТУ
В ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ CaCl_2 - NaCl 25

Н. І. Глоба, В. А. Сірош, Ю. В. Шматок, С. О. Кириллов
ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРЧАНИХ ЕЛЕКТРОДІВ
У СІЛЬ-СОЛЬВАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ 37

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Л. Я. Штейнберг
СИНТЕЗ АНІЛІДУ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ
СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ (III), В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ 55

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O.M. Kozachkova, N.V. Tsaryk, O.V. Palchyk, V.I. Pekhnyo, V.V. Trachevskyi, O.P. Kocharovska ACID-BASE PROPERTIES OF ALKYLENEDIAMINETETRA (METHYLENE- PHOSPHONIC) ACIDS.	3
---	---

PHISICAL CHEMISTRY

V.M. Nikitenko, Yu.S. Yapontseva, V.S. Kublanovsky DETERMINATION OF THE COMPOSITION AND STABILITY CONSTANT OF COBALT (II) POLYLIGAND CITRATE-MOLYBDATE COMPLEXES	15
--	----

O.V. Medvezhynska, A.O. Omelchuk, I.A. Shvayka, I.D. Shvayka, L.I. Proskurka THE INTERACTION OF TUNGSTEN (VI) OXIDE AND CALCIUM TUNGSTATE IN THE CaCl_2 -NaCl EUTECTIC MELT	25
--	----

N.I. Globa, V.A. Sirosh, Yu.V. Shmatok, S.O. Kirillov SPECIFIC CHARACTERISTICS OF SULFUR ELECTRODES IN SALT-SOLVATE ELECTROLYTES.	37
--	----

ORGANIC CHEMISTRY

Л. Я. Штейнберг СИНТЕЗ АНІЛІДУ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ (III), В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.	55
---	----

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКІЛЕНДІАМІНТЕТРА (МЕТИЛЕНФОСФОНОВИХ) КИСЛОТ

О. М. Козачкова^{1*}, Н. В. Царик¹, О. В. Пальчик¹, В. І. Пехньо¹,
В. В. Трачевський², О. П. Кочаровська³

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

²ТЦ НАН України, вул. Покровська, буд. 13, Київ 04070, Україна;

³Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені
Ігоря Сікорського", просп. Берестейський (Перемоги), 37, Київ 03056, Україна

*e-mail: akozachkova62@gmail.com

Методами рН-потенціометрії та ЯМР ³¹P-спектроскопії досліджено кислотно-основні характеристики етилендіамінтетра(метиленфосфонові) (edtmp), тетраметилендіамінтетра(метиленфосфонові) (tetdtmp) та пентаметилендіамінтетра(метиленфосфонові) (pendtmp) кислот. Розраховано та оцінено значення констант кислотної дисоціації (рК) для edtmp (рК₁<2, рК₂<2, рК₃=3.07, рК₄=5.17, рК₅=6.52, рК₆=7.97, рК₇=9.65, рК₈=10.94), для tetdtmp (рК₁<2, рК₂=4.48, рК₃=5.34, рК₄=6.13, рК₅=6.66, рК₆=10.08, рК₇~11.4, рК₈~11.5) та для pendtmp (рК₁<2, рК₂=4.22, рК₃=5.56, рК₄=6.16, рК₅=7.66, рК₆=10.99, рК₇~11.5, рК₈~11.6). Одержані значення констант кислотної дисоціації свідчать про зниження кислотності фосфонових груп та підвищення основності аміногруп при збільшенні вуглеводневого ланцюга між двома атомами нітрогену в ряду edtmp, tetdtmp та pendtmp. За значеннями розрахованих констант утворення аніонів тетрафосфонових кислот побудовано діаграми розподілу їхніх рівноважних концентрацій від рН, які свідчать про стан кислотно-основної рівноваги, заряд та співвідношення концентрацій між аніонами з різним ступенем протонування за певних значень рН.

За даними спектроскопії ЯМР ³¹P встановлено утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між депротонованими атомами кисню фосфонових груп однієї аміноди(метилфосфоновій) групи з протонованим атомом нітрогену іншої аміноди(метилфосфонові) групи у випадку edtmp та неможливість утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між віддаленими аміноди(метилфосфоновими) групами через наявність стеричних перешкод у випадку tetdtmp та pendtmp відповідно.

Ключові слова: алкілендіамінтетра(метиленфосфонові) кислоти, константи кислотної дисоціації.

ВСТУП. Значна увага, яку приділяють синтезу та дослідженню нових амінополіфосфонових комплексонів (АПФ), зумовлена поширенням їхнього застосування в різних галузях медицини. Низька токсичність АПФ та висока стійкість комплексів із більшістю іонів металів Періодичної системи сприяли дослідженню їхньої антидотної дії при отруєнні токсичними сполуками Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Be^{2+} , Pb^{2+} та $[\text{UO}_2]^{2+}$ на прикладі етилендіамінтетра(метиленфосфонової) кислоти (edtmp) [1]. Наявність у складі АПФ фрагментів фосфонових кислот зумовлює їхню високу спорідненість із кістковим матриксом і забезпечує їхнє накопичення в кістковій тканині [2]. Цю властивість АПФ застосовано для створення нових радіофармпрепаратів на основі комплексів із радіонуклідами ^{153}Sm , ^{166}Ho , ^{177}Lu та ^{90}Y для виявлення метастазів у скелеті та знеболювальної терапії у пацієнтів із метастатичним раком кісток [3, 4].

Поєднання в молекулі алкіленполіамінополіалкілфосфонових кислот високоосновних атомів нітрогену та кислотних фосфонових груп забезпечує широку область значень рН їхнього депротонування та здатності координуватися з іонами багатьох металів з утворенням халатних комплексів різного складу з різними способами координації лігандів залежно від рН. Дослідження кислотно-основних та комплексоутворюючих властивостей АПФ є важливим для наукового обґрунтування їхнього прикладного застосування.

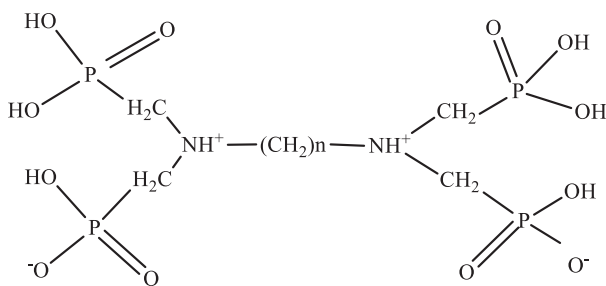
Аналіз наведених у літературі значень констант кислотної дисоціації (рК) етилендіамінтетра(метиленфосфонової) (edtmp)

кислоти виявив їхні суттєві відмінності, що може бути пов'язано з використанням різних експериментальних методів їхнього визначення, таких як рН-потенціометрія [3–6] або спектроскопія ЯМР [5], методів розрахунку та повнотою обліку всіх можливих у системі рівноваг. Проте достовірність значень констант кислотної дисоціації АПФ є умовою їхнього використання при розрахунках констант утворення комплексів з іонами металів.

Таким чином, завданням цієї роботи є розрахунок констант кислотної дисоціації етилендіамінтетра(метиленфосфонової) (edtmp), тетраметилендіамінтетра(метиленфосфонової) (tetdtmp) та пентаметилендіамінтетра(метиленфосфонової) (pendtmp) кислот за даними рН-потенціометрії з використанням програми PSEQUAD, встановлення залежності значень констант кислотної дисоціації алкілендіамінтетра(метиленфосфонових) кислот від довжини вуглеводневого ланцюга між двома атомами нітрогену та побудова діаграм розподілу рівноважних концентрацій протонованих форм кислот залежно від рН.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використовували N,N,N',N' -етилендіамінтетра(метиленфосфонової) (edtmp) кислоти гідрат – “abcr” Germany.

N,N,N',N' -тетраметилендіамінтетра(метиленфосфонову) (tetdtmp) кислоту та N,N,N',N' -пентаметилендіамінтетра(метиленфосфонову) (pendtmp) синтезували згідно модифікованої реакції Кабачника – Філдса [7].



$n = 2$ (edtmp), 4 (tetdtmp), 5 (pendtmp)

Синтез tetdtmp. До розчину 10.13 г (0.12 моля) фосфористої кислоти в 6.0 мл дистильованої води при перемішуванні додавали по краплях 2.65 г (0.03 моля) тетраметилендіаміну, а потім 2.2 мл концентрованої соляної кислоти. Суміш нагрівали зі зворотним холодильником на масляній бані до 100–110 °С, після чого до реактора вводили невеликими порціями 3.6 г (0.12 моля) параформальдегід, продовжуючи перемішування за 100 °С упродовж 1 години. Далі реакційну суміш охолоджували при перемішуванні до кімнатної температури і до виділення осаду. Осад виділяли фільтруванням під вакуумом, промивали на фільтрі етиловим спиртом трьома порціями по 15 мл і сушили у вакуум-ексикаторі до постійної ваги. Для очищення речовину перекристалізовували з води і сушили до постійної ваги у вакуум-ексикаторі над P_2O_5 . Вихід речовини становив 1,2 г.

Склад синтезованої tetdtmp підтверджено даними елементного аналізу. Для $C_8H_{24}N_2P_4O_{12}$ знайдено (розраховано), %: C 21.21 (20.69), H 5.98 (5.17), N 6.53 (6.03).

Синтез pendtmp. До розчину 7.04 г (0.09 моля) фосфористої кислоти у 6.0 мл дистильованої води додавали при перемішуванні по краплях 2.04 г (0.02 моля) пентаметилендіаміну і потім 2.2 мл концентро-

ваної соляної кислоти. Суміш нагрівали зі зворотним холодильником на масляній бані до 100–110 °С, після чого до реактора вводили невеликими порціями 2.7 г (0.09 моля) параформальдегід, продовжуючи перемішування при 100 °С протягом 1 години. Осад виділяли фільтруванням під вакуумом, промивали на фільтрі етиловим спиртом трьома порціями по 15 мл і сушили у вакуум-ексикаторі до постійної ваги. Для очищення речовину перекристалізовували з води і сушили до постійної ваги у вакуум-ексикаторі над P_2O_5 . Вихід речовини становив 0.9 г.

Склад синтезованої pendtmp підтверджено даними елементного аналізу. Для $C_9H_{26}N_2P_4O_{12}$ знайдено (розраховано), %: C 22.78 (22.59), H 6.01 (5.44), N 5.43 (5.86).

pH-потенціометричне титрування edtmp, tetdtmp та pendtmp здійснювали 0,1 моль/л розчином KOH, вільним від карбонатів, за 20.0 ± 0.1 °С. Концентрація кислоти у вихідних розчинах становила 0.0025 моль/л, початковий об'єм – 20.0 мл. pH розчинів вимірювали за допомогою pH-метра 827 pH lab фірми Metrohm при постійній іонній силі розчинів ($I=0.15$ моль/л KCl). Для калібрування pH-метра використовували стандартні буферні розчини з pH 1.68, 6.86 та 9.18. Криві титрування кислот містили до 100 точок у широкій області pH при додаванні 8 еквівалентів KOH. Розрахунок констант утворення протонованих форм кислот проводили за програмою PSEQUAD [8] за даними pH-титрування двох паралельних серій за формулою: $\beta_{HzL} = [H_zL]/[L][H]^z$.

Спектри ЯМР ($^{31}P\{-H\}$) реєстрували на спектрометрі Bruker AVANCE 400 без стабілізації дейтерієм умов резонансу. Значення хімічних зсувів сигналів ядер фосфору в

спектрах ЯМР ^{31}P визначали щодо зовнішнього стандарту ($85\% \text{H}_3\text{PO}_4$).

За хімічним складом досліджувані алкілендіамінтетра(метиленфосфонові) кислоти є восьмиосновними (H_8L), молекули яких у кристалічному стані і в розчинах

мають функціональні групи з від'ємними та позитивними зарядами: два протони фосфонових груп відщеплюються і локалізуються на двох аміногрупах. Криві титрування розчинів досліджуваних кислот наведено на рис. 1.

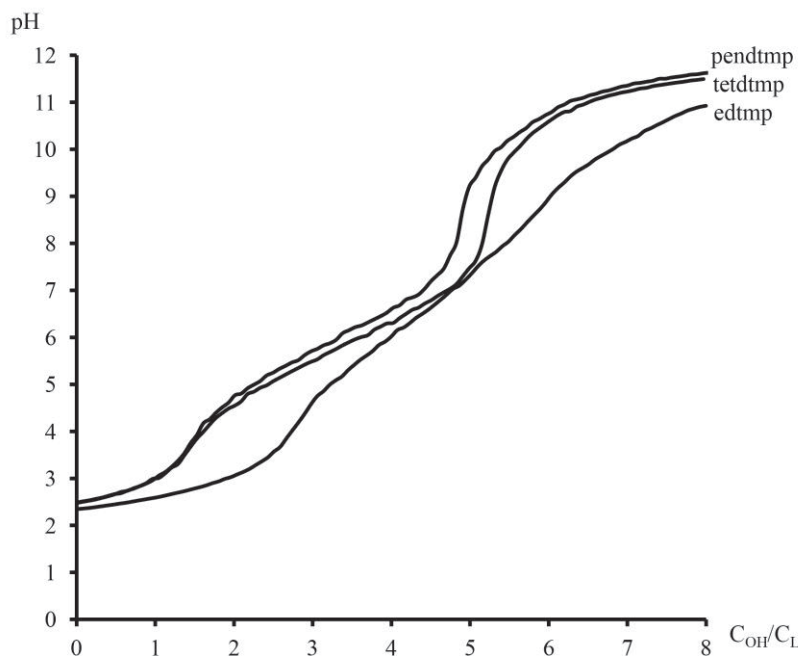


Рис. 1. Криві рН-титрування edtmp, tetdtmp та pendtmp ($\text{CH}_8\text{L}=0.0025$ моль/л, $I=0,15$ моль/л KCl)
Fig. 1. pH-titration curves of edtmp, tetdtmp та pendtmp ($\text{CH}_8\text{L}=0.0025$ mol dm $^{-3}$, $I=0,15$ mol dm $^{-3}$ KCl).

Розраховані константи утворення протонуваних форм тетрафосфонових кислот та відповідні константи їхнього депротонування наведено в таблиці 1.

У випадку edtmp значення перших двох констант депротонування pK_1 та pK_2 менше двох, що не дає можливості точного визначення їх за даними рН-потенціометрії. Розрахунок значень констант утворення протонуваних форм edtmp проводили з урахуванням того, що перших два додані еквіваленти луку нейтралізують два екви-

валенти протонів, які дисоціювали в області $\text{pH}<2$. За подальшого додавання до розчину edtmp луку з третього по восьмий еквіваленти відбувалося депротонування шести протонів (pK_3 - pK_8). Розрахунок констант утворення на підставі даних рН-титрування edtmp проведено за моделлю, що розглядає депротонування шестиосновної кислоти з доданими двома еквівалентами сильної кислоти.

За даними рН-титрування tetdtmp та pendtmp значення $pK_1<2$, що не дає мож-

ливості розрахувати значення $\lg\beta\text{HL}_8$. На відміну від результатів титрування edtmp на кривих титрування tetdtmp та pendtmp при додаванні другого еквіваленту лугу спостерігали перегин та «поличку» в області $\text{pH} \sim 4.3$, що надало можливість розрахунку константи депротонування аніона $[\text{H}_7\text{L}]^{1-}$. Додавання наступних чотирьох еквівалентів лугу призводило до зростання pH до ~ 10.6 у випадку tetdtmp та до ~ 10.8 у випадку pendtmp. Додавання сьомого та восьмого еквівалентів лугу, яке супроводжувалося плавним підвищенням pH від 10.6 до 11.4 для tetdtmp та від 10.8 до 11.6 для pendtmp, свідчило про високі та близькі між собою значення констант депротонування pK_7 та pK_8 , що унеможливувало розрахунок їхніх точних значень. Тому одержання значень констант утворення протонуваних форм для tetdtmp та pendtmp було проведено як для п'ятиосновних кислот з доданим еквівалентом сильної кислоти та без залучення даних

кривої титрування при додаванні сьомого та восьмого еквівалентів лугу.

Таблиця 1. Розраховані значення констант утворення протонуваних форм тетрафосфонових кислот

Table 1. Calculated values of the formation constants of protonated forms of tetraphosphonic acids.

	edtmp	tetdtmp	pendtmp
$\lg\beta\text{HL}$	10.94(3)	10.08(4)	10.99(3)
$\lg\beta\text{H}_2\text{L}$	20.59(3)	16.74(3)	18.65(5)
$\lg\beta\text{H}_3\text{L}$	28.56(3)	22.87(3)	24.81(5)
$\lg\beta\text{H}_4\text{L}$	35.07(3)	28.21(3)	30.37(5)
$\lg\beta\text{H}_5\text{L}$	40.24(3)	32.69(3)	34.59(6)
$\lg\beta\text{H}_6\text{L}$	43.31(3)		

Враховуючи хід кривих титрування тетрафосфонових кислот та значення констант утворення протонуваних форм, розраховано значення константи депротонування (табл. 2).

Таблиця 2. Константи депротонування тетрафосфонових кислот

Table 2. Deprotonation constants of tetraphosphonic acids.

pK	edtmp	tetdtmp	pendtmp	edtmp ^[3]	edtmp ^[4]	edtmp ^[5]	edtmp ^[6]	tridtmp ^[5]	hehdtmp ^[5]
pK_1	<2	<2	<2	—		—	2.43		
pK_2	<2	4.48	4.22	—	1.24	<1	2.73	<1	<1
pK_3	3.07	5.34	5.56	2.80	2.83	2.96	3.80	4.37	4.61
pK_4	5.17	6.13	6.16	5.09	5.08	5.12	5.63	5.18	5.29
pK_5	6.52	6.66	7.66	6.23	6.31	6.40	7.39	6.07	6.13
pK_6	7.97	10.08	10.99	7.51	7.63	7.87	9.27	6.99	6.88
pK_7	9.65	$\sim 11.4^*$	$\sim 11.5^*$	9.33	9.47	9.85	10.48	11.15	13.0
pK_8	10.94	$\sim 11.5^*$	$\sim 11.6^*$	11.61	10.67	13.0	10.60	13.0	13.3

*приблизні значення pK_7 та pK_8 , які оцінено за значеннями pH при 6.5 та 7.5 доданих еквівалентів КОН.

Константи pK_1 - pK_6 характеризують депротонування фосфонових груп, константи pK_7 та pK_8 – депротонування аміногруп. Для порівняння з розрахованими величинами (pK) для edtmp, tetdtmp та pendtmp у таблиці 2 наведено наявні в літературі величини (pK) для edtmp, tridtmp та hehdtmp. Порівняння розрахованих значень pK для edtmp із наведеними в літературі значеннями (табл. 2) дає привід зазначити, що найбільші розбіжності мають значення перших трьох констант депротонування (pK_1 - pK_3), які характеризують реакції депротонування в кислій області рН, та двох останніх констант депротонування, які відбуваються в сильнолужних розчинах при $pH > 9$. Така розбіжність, на наш погляд, може бути зумовлена як низькою чутливістю вимірювань рН у сильнокислих та сильнолужних розчинах, так і способом оброблення отриманих даних. Визначені нами величини pK для edtmp корелюють із величинами, наведеними в роботі [4].

У результаті аналізу отриманих даних встановлено, що при подовженні вуглеводневого ланцюга між двома атомами нітрогену в ряду edtmp, tetdtmp та pendtmp спостерігали підвищення значень констант депротонування фосфонових груп (pK_2 – pK_6), що свідчить про зменшення їхньої кислотності та зростання значень pK_7 та pK_8 , що свідчить про підвищення основності аміногруп (табл. 2). Такі ж зміни величин констант депротонування спостерігали для ряду кислот edtmp, tridtmp та hehdtmp [5]. Слід відмітити, що для edtmp різниця між сьомою та восьмою константами депротонування є більшою одного порядку, тоді як у випадку tetdtmp та pendtmp величини pK_7 та pK_8 мають дуже близькі значен-

ня. Таку відмінність значень pK_8 та pK_7 для edtmp можна пояснити можливістю утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку ($NH^+ \cdots N$) в аніоні складу $[HL]^-$, результатом чого може бути підвищення основності аміногрупи, що депротонується останньою порівняно з аміногрупою, що депротонувала першою.

За розрахованими значеннями констант утворення побудовано діаграми розподілу рівноважних концентрацій протонуваних форм тетрафосфонових кислот залежно від рН (рис. 2).

Виходячи з отриманих діаграм видно, що в кислій області рН 3–4 домінуючими аніонами у випадку edtmp є $[H_6L]^{2-}$ та $[H_5L]^{3-}$, у випадку tetdtmp та pendtmp – $[H_7L]^-$ та $[H_6L]^{2-}$. При $pH \sim 7$ у розчинах edtmp домінуючим є аніон $[H_3L]^{5-}$, у випадку tetdtmp у рівновазі співіснують аніони $[H_4L]^{4-}$ та $[H_3L]^{5-}$, та в розчинах pendtmp – аніон $[H_4L]^{4-}$. У сильнолужних розчинах з $pH > 9$ у випадку edtmp має місце послідовне депротонування двох амонійних груп з утворенням аніонів $[HL]^{7-}$ та $[L]^{8-}$. У випадку tetdtmp та pendtmp при $pH \sim 9$ домінуючим є аніон $[H_3L]^{5-}$ із протонуваними двома аміногрупами та одним атомом оксигену фосфонової групи. За відсутності розрахованого значення констант утворення аніона $[HL]^-$ для tetdtmp та pendtmp неможливо визначити точні значення констант рівноваг депротонування аніонів $[H_2L]^{6-}$ (pK_7) та $[HL]^-$ (pK_8), тому побудову діаграм розподілу рівноважних концентрацій протонуваних форм цих кислот проведено до граничного значення $pH = 9$, оскільки при $pH > 9$ необхідно враховувати реакції депротонування за участю аніонів $[H_2L]^{6-}$ та $[HL]^{7-}$.

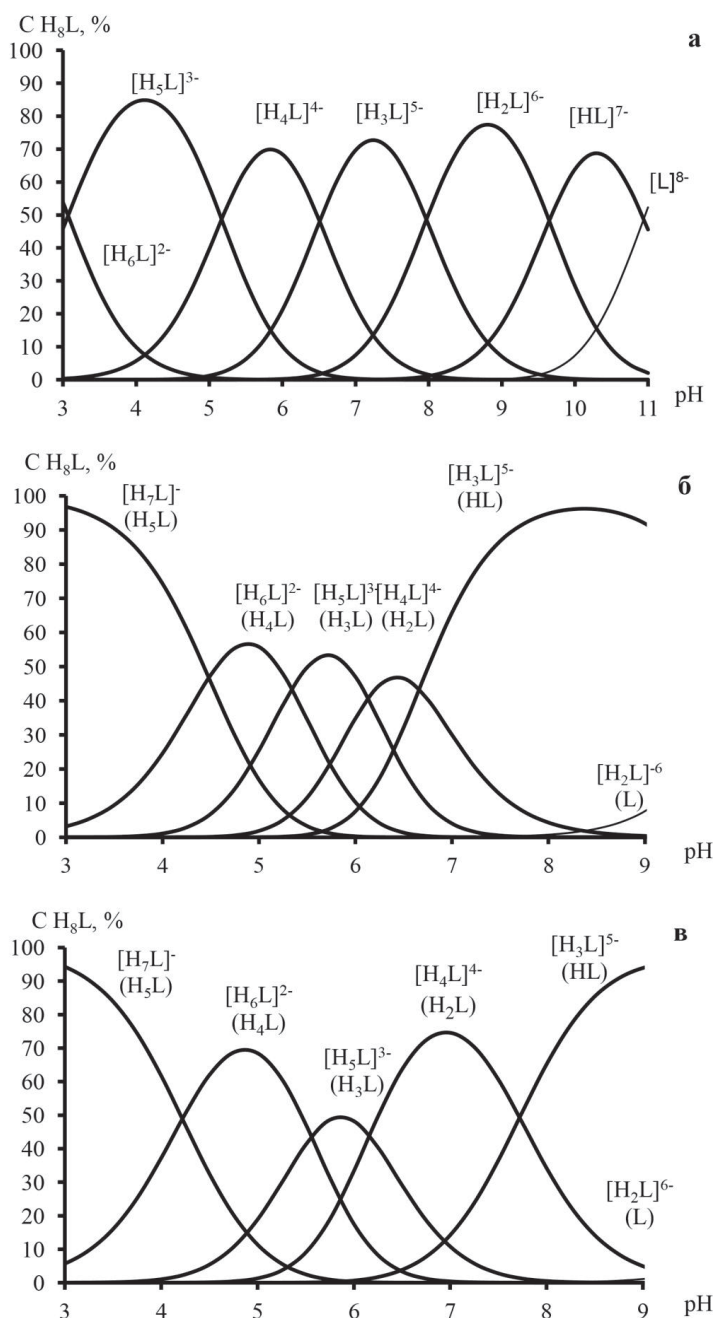


Рис. 2. Діаграми розподілу рівноважних концентрації протонуваних форм тетрафосфонових кислот: (а) edtmp, (б) tetdtmp, (в) pendtmp. [HxL] – реальний склад протонуваних форм, (HxL) – умовний склад протонуваних форм, який застосували для розрахунку їхніх констант утворення.

Fig. 2. Equilibrium concentration distribution diagrams for the protonated forms of (a) edtmp, (б) tetdtmp and (в) pendtmp. [HxL] – general composition of protonated forms, (HxL) – conditional composition of protonated forms, which is used to calculate their formation constants.

Реакції депротонування edtmp, tetdtmp та pendtmp досліджено методом ЯМР ^{31}P . На рис. 3 наведено залежності значень хімічного зсуву сигналу ядер фосфору в

спектрах ЯМР ($^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$) тетрафосфонових кислот від кількості доданих еквівалентів KOH та pH .

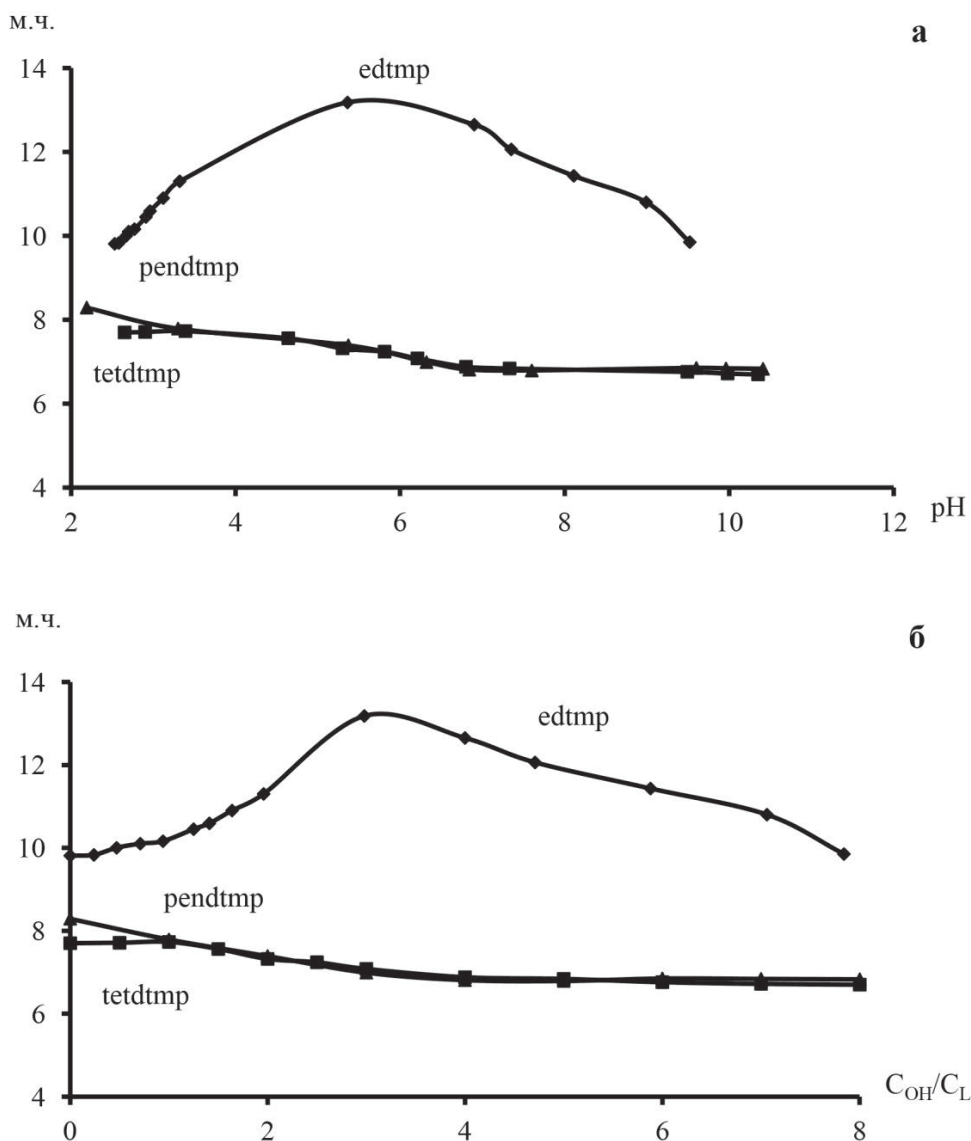


Рис. 3. Залежність хімічного зсуву (δ , м.ч.) у спектрах ЯМР ^{31}P від pH (а) та кількості доданих еквівалентів луку (eq OH^-) (б)

Fig. 3. Dependence of the chemical shift (δ , ppm) in the ^{31}P NMR spectra on pH (a) and the number of added alkali equivalents (eq OH^-) (b).

Виходячи з отриманих даних видно, що при додаванні двох перших еквівалентів КОН до розчину edtmp значення δ_p залишалося практично незмінним. Це свідчить про те, що нейтралізація перших двох протонів не призводить до зміни електронного оточення ядер фосфору фосфонових груп і підтверджує висновок, отриманий на підставі даних рН-потенціометрії про домінування у розчині edtmp в області рН 2.3–3.0 аніона $[H_6L]^{2-}$. Додавання третього еквівалента КОН призводить до значного зсуву сигналу ядер фосфору в слабке поле. Таким чином, утворення аніона $[H_5L]^{3-}$ відбувається за дисоціації протона фосфонової групи і супроводжується зміною електронного оточення ядер атомів фосфору фосфонових груп. Послідовне додавання наступних п'яти еквівалентів КОН супроводжувалося зсувом сигналу ядер фосфору в сильне поле. Така залежність положення сигналу ядер фосфору від кількості доданих еквівалентів КОН у спектрах ЯМР ^{31}P розчинів edtmp може бути наслідком утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між депротонованими атомами кисню фосфонових груп однієї аміноди(метилфосфонової) групи з протонованим атомом нітрогену іншої аміноди(метилфосфонової) групи. За рахунок швидкого протонного обміну в спектрах ЯМР (^{31}P -{H}) спостерігали лише один усереднений сигнал ядер атомів фосфору.

У випадку tetdtmp та pendtmp у спектрах ЯМР (^{31}P -{H}) спостерігали незначні зміни хімічного зсуву сигналів ядер фосфору, що свідчить про існування стеричної заборони щодо утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між віддаленими аміноди(метилфосфоновими) групами та, відповідно, відсутність їхнього впливу одна на одну при послідовному депротонуванні.

ВИСНОВКИ. На основі даних рН-потенціометрії та ЯМР ^{31}P -спектроскопії розраховано константи депротонування тетрафосфонових кислот edtmp, tetdtmp та pendtmp. Встановлено, що подовження вуглеводневого ланцюга між двома аміноди(метилфосфоновими) групами в ряду edtmp, tetdtmp та pendtmp призводить до послаблення кислотності атомів кисню фосфонових груп та підвищення основності атомів нітрогену аміногруп. За значеннями розрахованих констант утворення аніонів тетрафосфонових кислот побудовано діаграми розподілу їхніх рівноважних концентрацій від рН, які свідчать про стан кислотно-основної рівноваги, заряд та співвідношення концентрацій між аніонами з різним ступенем протонування за певних значень рН. Показано, що в розчинах із фізіологічними значеннями рН~7 домінують: аніон $[H_3L]^{5-}$ у випадку edtmp, аніони $[H_4L]^{4-}$ та $[H_3L]^{5-}$ у випадку tetdtmp, та аніон $[H_4L]^{4-}$ у випадку pendtmp.

На підставі залежностей значень хімічного зсуву сигналу ядер атомів фосфору в спектрах ЯМР (^{31}P -{H}) розчинів edtmp від кількості доданих еквівалентів луку та рН зроблено висновок про утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між депротонованими атомами кисню фосфонових груп однієї аміноди(метилфосфонової) групи з протонованим атомом нітрогену іншої аміноди(метилфосфонової) групи. Незначні зміни значень хімічного зсуву сигналів ядер фосфору в спектрах ЯМР (^{31}P -{H}) розчинів tetdtmp та pendtmp свідчили про існування стеричних перешкод щодо утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між віддаленими аміноди(метилфосфоновими) групами.



Роботу виконано в рамках проекту цільової програми фундаментальних досліджень НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства на 2020–2024 рр.», N держреєстрації: 0120U102323.

ACID-BASE PROPERTIES OF ALKYLENE-DIAMINETETRA (METHYLENEPHOSPHONIC) ACIDS.

O.M. Kozachkova^a, N.V. Tsaryk^a,
O.V. Palchyk^a, V.I. Pekhnyo^a,
V.V. Trachevskyi^b, O.P. Kocharovska^c

^aVernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, 32/34 acad. Palladina ave., 03142 Kyiv, Ukraine;

^bTechnical centre of NAS of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine,

^c13 Pokrovs'ka St., 04079 Kyiv, Ukraine; National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"), 37 Prosp. Beresteiskyi (Peremohy), 03056 Kyiv, Ukraine

*e-mail: akozachkova62@gmail.com

The acid-base characteristics of ethylene-diaminetetra(methylenephosphonic) (edtmp), tetramethylenediaminetetra(methylenephosphonic) (tetdtmp) and pentamethylenediaminetetra(methylenephosphonic) (pendtmp) acids were investigated by means of pH-po-

tentiometry and ³¹P NMR spectroscopy. Calculated and estimated values of acid dissociation constants (pK) for edtmp (pK₁<2, pK₂<2, pK₃=3.07, pK₄=5.17, pK₅=6.52, pK₆=7.97, pK₇=9.65, pK₈=10.94), for tetdtmp (pK₁<2, pK₂=4.48, pK₃=5.34, pK₄=6.13, pK₅=6.66, pK₆=10.08, pK₇~11.4, pK₈~11.5) and for pendtmp (pK₁<2, pK₂=4.22, pK₃=5.56, pK₄=6.16, pK₅=7.66, pK₆=10.99, pK₇~11.5, pK₈~11.6) were obtained. The values of the acid dissociation constants indicate a decrease in the acidity of phosphonic groups and an increase in the basicity of amino groups with increasing hydrocarbon chain length between the two nitrogen atoms in the edtmp, tetdtmp, and pendtmp series. Based on the values of the calculated constants for the formation of anions of tetraphosphonic acids, diagrams of the distribution of their equilibrium concentrations depending on pH were constructed, which indicate the state of acid-base equilibrium, the charge and the ratio of concentrations between anions with different degrees of protonation at certain pH values.

According to the data of ³¹P NMR spectroscopy, the formation of intramolecular hydrogen bonds between the deprotonated oxygen atoms of one amino(methylphosphonic) group with protonated nitrogen atom of another amino(methylphosphonic) group was established in the case of edtmp. In the case of pendtmp and tetdtmp, the formation of intermolecular hydrogen bonds between distant amino(methylphosphonic) groups is impossible due to the presence of steric hindrances.

Keywords: alkylenediaminetetra(methylenephosphonic) acids, acid dissociation constants.

ЛІТЕРАТУРА

1. Jones M.M., Basinger M.A., Gibbs S.J. Ethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid (EDTPO) as a therapeutic chelating agent. *Toxicology Letters*, 1983. **16** (1–2). P. 117–121.
doi:10.1016/0378-4274(83)90019-x
2. Duan W., Oota H., Sawada K. Stability and structure of ethylenedinitrilopoly-(methylphosphonate) complexes of the alkaline-earth metal ions in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1999. **17**. P. 3075–3080.
doi:10.1039/a904461b
3. Kalman F.K., Kirali R., Brucher E. Stability constants and dissociation rates of the EDTMP complexes of Samarium(III) and Yttrium(III). *Eur. J. Inorg. Chem*, 2008. **30**. P. 4719–4727.
DOI: 10.1002/ejic.200800582
4. Jarvis N. V., Wagener J. M., Jackson G. E. Metal-ion speciation in blood plasma as a tool for elucidating the in vivo behaviour of radiopharmaceuticals containing ¹⁵³Sm and ¹⁶⁶Ho. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1995. **9**. P. 1411–1415.
doi:10.1039/dt9950001411
5. Ichikawa T., Sawada K. Protonation behavior and intramolecular interactions of σ, ω -alkanediaminepolymethylenepolyphosphonates. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1997. **70** (4). P. 829–835.
doi.org/10.1246/bcsj.70.829
6. Rizkala E.N., Zaki M.T.M. Metal chelates of phosphonate-containing ligands-I. Stability of some N, N, N', N'-ethylenediaminetetra(methyleephosphonic) acid metal chelates. *Talanta*, 1979, **26**. P. 507–510.
7. Черкасов Р. А., Галкин В. И. Реакция Кабачника – Филдса: синтетический потенциал и проблема механизма. *Усп. хим.*, 1998. **67** (10). С. 940–968.
doi.org/10.1070/RC1998v067n10ABEH000421
8. Zekany L., Nagypal I. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. New York: Plenum Press, 1985.
doi:10.1007/978-1-4684-4934-10-8.

REFERENCES

1. Jones M.M., Basinger M.A., Gibbs S.J. Ethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid (EDTPO) as a therapeutic chelating agent. *Toxicology Letters*. 1983. **16**(1–2): 117–121.
doi:10.1016/0378-4274(83)90019-x
2. Duan W., Oota H., Sawada K. Stability and structure of ethylenedinitrilopoly-(methylphosphonate) complexes of the alkaline-earth metal ions in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1999. **17**: 3075–3080.
doi:10.1039/a904461b
3. Kalman F.K., Kirali R., Brucher E. Stability constants and dissociation rates of the EDTMP complexes of Samarium(III) and Yttrium(III). *Eur. J. Inorg. Chem*. 2008. **30**: 4719–4727.
doi: 10.1002/ejic.200800582
4. Jarvis N. V., Wagener J. M., Jackson G. E.. Metal-ion speciation in blood plasma as a tool for elucidating the in vivo behaviour of radiopharmaceuticals containing ¹⁵³Sm and ¹⁶⁶Ho. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. 1995. **9**: 1411–1415.
doi:10.1039/dt9950001411

5. Ichikawa T., Sawada K. Protonation behavior and intramolecular interactions of σ, ω -alkanediaminepolymethylenepolyphosphonates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997. **70**(4): 829–835.
doi.org/10.1246/bcsj.70.829
6. Rizkala E.N., Zaki M.T.M. Metal chelates of phosphonate-containing ligands-I. Stability of some N,N,N',N'-ethylenediaminetetra(methylephosphonic) acid metal chelates. *Talanta*. 1979. **26**: 507–510.
7. Cherkasov R.A., Galkin V.I. The Kabachnik – Fields reaction: synthetic potential and the problem of the mechanism. *Russian Chemical Reviews*. 1998. **67**(10): 857–882.
doi.org/10.1070/RC1998v067n10ABEH000421
8. Zekany L., Nagypal I. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. New York: Plenum Press, 1985.
[doi:10.1007/978-1-4684-4934-10-8](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4934-10-8).

Стаття надійшла 23.03.2023.

DETERMINATION OF THE COMPOSITION AND STABILITY CONSTANT OF COBALT (II) POLYLIGAND CITRATE-MOLYBDATE COMPLEXES.

V.M. Nikitenko, Yu.S. Yapontseva*, V.S. Kublanovsky

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine,
32/34 Acad. Palladina ave., 03142 Kyiv, Ukraine

*e-mail: juliya_yap@ukr.net

The complex formation of cobalt (II) with citrate (cit^{3-}) and molybdate (MoO_4^{2-}) ions in $0.3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Na_2SO_4 solution at 20°C was studied by spectrophotometric method. It has been established that in a citrate-molybdate electrolyte at pH 9.0, cobalt (II) ions form, depending on the ratio of the equilibrium concentrations of ligands: molybdate $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$, citrate $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ and polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$. The composition of $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ polyligand complexes was determined, the equilibrium constant K_e of the reaction of their formation and their stability constant ($\lg\beta_{\text{MLX}} = 5.86$) The dependence of the degree of formation of molybdate, citrate and polyligand complexes of cobalt (II) in citrate-molybdate electrolyte on the logarithm of the ratio of equilibrium concentrations of ligands was calculated.

Keywords: cobalt (II), molybdate, citrate and polyligand complexes, composition, equilibrium constant, stability constant, spectrophotometry.

INTRODUCTION. In modern electroplating, polyligand electrolytes are widely used for applying functional coatings with metals and alloys. This is due to the fact that polyligand electrolytes are non-toxic, stable, and easily disposed of. In addition, acid-type polydentate ligands form a wide range of stable complex compounds with almost all metal ions and have a pronounced ability to be compatible with weak-field ligands in one coordination sphere to form polyligand electrochemically inactive complexes (EIAC). The advantage of

polyligand electrolytes is also a high buffer capacity and, as a consequence, a slight alkalization of the near-cathode layer during their long-term operation.

When choosing ligands for polyligand electrolytes, one should be guided by the basic ideas of modern ligand field theory, the nature of chemical bonds, the requirements of their non-toxicity and indifference to electrode processes occurring during the reduction of metal complexes. Properly selected ligands for complex electrolytes lead to the formation of EIAC in

the polyligand electrolyte, which makes it possible to purposefully influence the inhibition of the electrode process, the composition of electrochemically active complexes (EAC), the mechanism of the process, and consequently, the morphology, structure and functional properties of the resulting metal coatings and alloys [1, 2].

The effect on the inhibition of electrode reactions occurring in a polyligand electrolyte and, consequently, on the morphology, structure, and functional properties of coatings obtained by binary and ternary alloys of cobalt, nickel or iron with refractory metals (Mo, W, and Re) is impossible without reliable data on the composition of electrolytes, the stability constants of monoligand and polyligand complexes of these metal ions with citrate and molybdate ions, the composition of electrochemically active complexes (EAC), the mechanism of electrode processes and the kinetic regularities of limiting stages.

Information about the composition of complex compounds, including polyligand ones, in the bull of a citrate-molybdate electrolyte, the areas of their existence and predominance make it possible to consciously influence the choice of the optimal composition of the electrolyte, the kinetics and mechanism of deposition of binary and ternary alloys of molybdenum with metals of the iron subgroup and, consequently, the structure and functional properties of the resulting coatings.

The object of study is the processes of complex formation that occur in a citrate electrolyte for the deposition of binary and ternary alloys of cobalt with refractory metals (Mo, Wo, and Re), which are of not only scientific but also practical interest [3–5], since these alloys have valuable physicochemical and opera-

tional properties, which makes them indispensable for practical use.

Previously [6], we found that in a pyrophosphate–citrate electrolyte at pH9.0, not only monoligand citrate $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ and pyrophosphate $[\text{Co}(\text{ppi})_2]^{6-}$ complexes, but also polyligand complexes of cobalt (II) with citrate- (cit^{3-}) and pyrophosphate- (ppi^{4-}) ions $[\text{Co}(\text{ppi})_m(\text{cit})_n]^{+2-(4m+3n)}$, their composition $[\text{Co}(\text{ppi})\text{cit}]^{5-}$, the equilibrium constant K_c of the reaction of their formation and the constant of their stability were determined ($\lg\beta_{\text{MLX}} = 8.47$).

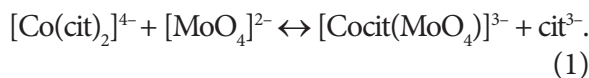
The purpose of this work is to determine the composition and stability constant of polyligand complexes of cobalt (II) with citrate (cit^{3-}) and molybdate – (MoO_4^{2-}) ions by the spectrophotometric method; to study the effect of the ratio of ligands equilibrium concentrations on the ionic composition of the electrolyte.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. Cobalt(II) forms with citrate (cit^{3-}) ions, depending on the pH of the solution and the equilibrium concentration of the ligand, protonated and non-protonated complex $[\text{CoH}_2\text{cit}]^+$, $[\text{CoHcit}]$, $[\text{Cocit}]^-$, $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ citrate compounds [7, 8]. Polymeric, polynuclear complex compounds of cobalt (II) with citrate of various compositions [9, 10], which have magnetic properties [10] and biological compatibility [11, 12], have been synthesized and isolated in the solid state. The authors of [13] also studied the thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH , ΔS) of the formation of protonated citrate complexes $[\text{CoHcit}]^-$ at pH 6, a temperature of 25°C in a $100 \text{ mM} \cdot \text{l}^{-1}$ NaClO_4 solution. With molybdate (MoO_4^{2-}) ions, cobalt (II) also forms protonated and non-protonated complex compounds $[\text{Co}(\text{HMoO}_4)_6]^{4-}$, $[\text{CoMoO}_4]$, $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$ [7, 8].

In the absence of cobalt(II) ions in the test solution, Mo(VI) can form mononuclear and polynuclear protonated hydroxide complexes with citrate [14]. The composition of the mononuclear and polynuclear complex compounds isolated from the solution corresponds to the formulas: $K_4[MoO_3(cit)] \cdot 2H_2O$ and $K_4[(MoO_2)_2O(Hcit)_2] \cdot 4H_2O$, respectively.

The data on the possibility of formation of polyligand complexes of cobalt(II) with citrate (cit^{3-}) and molybdate (MoO_4^{2-}) ions in a molybdate-citrate electrolyte, their composition and stability constant are practically absent in the literature.

Under the conditions of spectrophotometric studies at component concentrations, $mol \cdot l^{-1}$: $C_{Co^{2+}} 0.01$; $C_{cit^{3-}} 0.01$; $C_{MoO_4^{2-}} 0-0.10$; $Na_2SO_4 0.30$; pH 9.0, as is seen from absorption spectra of cobalt(II) complexes in a citrate-molybdate electrolyte (Fig. 1), only polyligand complexes of cobalt(II) $[Cocit(MoO_4)]^{3-}$ are formed in the system under study according to the reaction:



This is confirmed by the results of further studies presented in this paper.

Thus, the study of polyligand complexes of cobalt (II) with citrate (cit^{3-}) and molybdate (MoO_4^{2-}) ions is certainly of scientific interest, since polyligand electrolytes based on them are promising for use in electroplating for obtaining electrocatalytic coatings of binary and ternary alloys of cobalt, nickel or iron with refractory metals (Mo, W and Re).

The processes of formation of polyligand complexes of cobalt (II) from citrate- (cit^{3-}) and molybdate- (MoO_4^{2-}) ions in a molybdate-citrate electrolyte, determination of their composition and stability constants were stu-

died by spectrophotometric method. Spectrophotometry is one of the most precise methods for determining the composition and stability constants of colored complex compounds. Methods for determining the composition, stability constants of colored metal complexes from spectrophotometric measurements, their scope, advantages, limitations and disadvantages are discussed in detail in the monograph by A.K. Babko [6].

The spectrophotometric study of the formation of polyligand complexes of cobalt (II) with citrate- (cit^{3-}) and molybdate- (MoO_4^{2-}) ions causes significant difficulties, since along with them, depending on the pH of the solution, monoligand protonated and nonprotonated citrate and molybdate cobalt (II) complexes. The distribution of cobalt (II) complexes in the bulk of the electrolyte in this case strongly depends on the equilibrium concentration of metal ions, the ratio of the equilibrium concentrations of free ligands, and the pH of the solution.

The equilibrium concentrations of citrate- (cit^{3-}) and molybdate- (MoO_4^{2-}) ions in the test solution strongly depend on the pH of the solution, since they are anions of weak acids, citrate H_3cit and molybdate H_2MoO_4 . Therefore, when conducting spectrophotometric studies, it is necessary to maintain an optimal and constant concentration of hydrogen ions ($pH = const$) in order to form complex ions of constant composition at a certain ratio of concentrations of the main components of the test solution ($C_{Co^{2+}} / C_{cit^{3-}} = const$) and a variable concentration of molybdate ions ($C_{MoO_4^{2-}} \neq const$).

The values of the equilibrium concentrations of free ligands $[cit]^{3-}$ and $[MoO_4]^{2-}$ were determined from spectrophotometric studies, taking into account their total concentrations

and the pH of the solution according to the equation (2) [15]:

$$[L]^{m-} = C_{HmL} / 1 + \sum_{i=1}^{i=m} K_i [H^+]^m, \quad (2)$$

where C_{HmL} , $[L]^{m-}$ are the total and equilibrium concentrations of ligands (citrate and molybdate) in the test solution, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ respectively; K_i are the general stability constants of citrate and molybdate ($\text{p}K_1 = 5.68$; $\text{p}K_2 = 10.03$; $\text{p}K_3 = 12.90$ and $\text{p}K_1 = 6.00$; $\text{p}K_2 = 7.02$ respectively) [8].

Composition of the studied solutions, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$: $C_{\text{Co}}^{2+} - 0.01$; $C_{\text{cit}}^{3-} - 0.01$; $C_{\text{MoO}_4}^{2-} - 0$ (1); 0.002 (2); 0.01 (3); 0.02 (4); 0.05 (5); 0.10 (6); $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0.30$; pH 9.0. Analytical grade reagents were used to prepare electrolytes. The studied solutions pH was corrected on an electronic pH meter (pH-150 MI) with NaOH and H_2SO_4 solutions.

The absorption spectra of solutions of the cobalt (II) complexes under study were recorded on a UV-VIS Spectrophotometer UV mini 1240 (Shimadzu) in a 1 cm cuvette at a temperature of 20 °C.

The composition and stability constant of polyligand complexes of cobalt (II) with citrate- (cit^{3-}) and molybdate- (MoO_4^{2-}) ions formed in the system under study at pH 9.0 were determined from the data of spectrophotometric measurements by the method of isomolar series. In this case, the ratio of the total concentrations of cobalt (II) ions and citrate ions remained constant ($C_{\text{Co}}^{2+} / C_{\text{cit}}^{3-} = 1:1$), while the concentration of molybdate ions $C_{\text{MoO}_4}^{2-}$ varied from 0 to 0.10 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

The relationship between absorbance and concentration of the studied solution is ideally described by the Lambert-Beer law [16, 17]:

$$D = l \cdot \sum \varepsilon_i C_i, \quad (3)$$

where D is the absorption of the solution; l is the thickness of the absorbing layer (cell length), cm; ε_i is the molar absorption coefficient of the i -th particle at a given wavelength λ and temperature; C_i is the molar concentration of the absorbing particle.

It should be emphasized that, according to the Lambert – Beer law [16, 17], the property of the measured system must be a strictly linear function of the molar concentration C_i of absorbing complexes.

The ratio of the coordination numbers m and n of the polydentate ligands cit^{3-} and MoO_4^{2-} during the formation of polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$ of constant composition ($m/n = \text{const}$) was determined by the Harvey and Manning slope ratio method [6, 16] from the dependence of the absorption of solution D on the total concentration of molybdate ions $C_{\text{MoO}_4}^{2-}$ at a constant ratio of the total concentrations of cobalt(II) and citrate ions $C_{\text{Co}}^{2+} / C_{\text{cit}}^{3-} = 1:1$, solution pH, and wavelength λ .

Analysis of the data of spectrophotometric studies (Fig. 1) at constant total concentrations of cobalt(II) ions, citrate C_{cit}^{3-} , solution pH and wavelength λ in the coordinates $D = f(C_{\text{MoO}_4}^{2-})$ [6, 16] (Fig. 2), where D – absorption of the test solution; $C_{\text{MoO}_4}^{2-}$ the total concentration of molybdate ions made it possible to determine the composition (ratio of the coordination numbers of polydentate ligands m/n) in the polyligand complex $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$ formed in the system under study at pH 9.0. Curves $D = f(C_{\text{MoO}_4}^{2-})$ obtained at wavelengths $\lambda = 529$ (3), maximum absorption in the system under study, 550 (2) and 560 (1) nm, indicate the formation of stable polyligand complexes of cobalt (II).

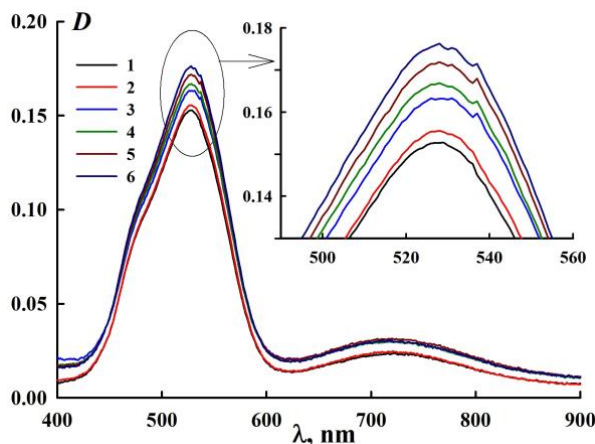


Fig. 1. Absorption spectra of cobalt (II) in citrate-molybdate electrolyte at pH 9.0, component concentrations, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$: $C_{\text{Co}^{2+}} = 0.01$; $C_{\text{cit}^{3-}} = 0.01$; $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 0$ (1); 0.002 (2); 0.01 (3); 0.02 (4); 0.05 (5); 0.10 (6).

The horizontal section observed on the absorption curve $D = f(C_{\text{MoO}_4^{2-}})$ at a 10-fold excess of molybdate ions (Fig. 2) indicates the almost complete binding of cobalt (II) ions into the colored polyligand complex $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$ or $[\text{Cocit}(\text{MoO}_4)]^{3-}$ [6, 16], since citrate— (cit^{3-}) and molybdate— (MoO_4^{2-}) ions are polydentate ligands, and allows us to calculate its molar absorption coefficient. The abscissa of the intersection points of two straight lines constructed from the slopes of the curvilinear sections of the experimental curves $D = f(C_{\text{MoO}_4^{2-}})$ (Fig. 2) is equal to (1). This indicates that the molar ratio of the coordination numbers of polydentate ligands m/n in the polyligand complex $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$, formed in the system under study at pH 9.0, is equal to 1. Therefore, in an alkaline medium (pH 9.0) with a 10-fold excess of molybdate ions, polyligand complexes of the composition $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$, since the maximum coordination number is $m=n=1$.

The composition of polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$ formed in the system under study, and not only the ratio of coordination numbers m/n , was determined by the Bent and French method [6, 16], and their constant stability by the equilibrium shift method proposed by Bodlander and Abegg [6].

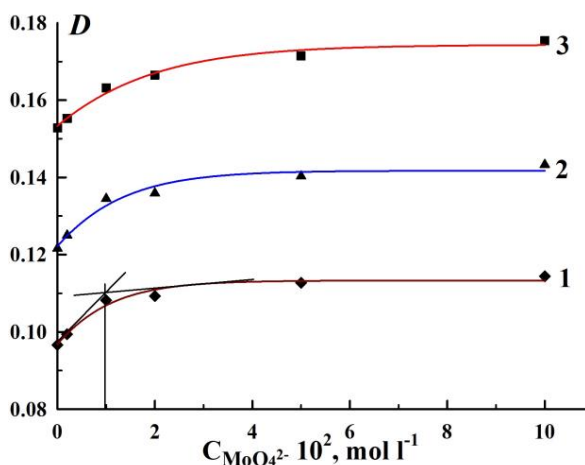


Fig. 2. Curves of formation of polyligand complexes of cobalt (II) in $0.30 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution at pH 9.0 and at wavelengths $\lambda = 529(3)$, $550(2)$, and $560(1) \text{ nm}$. Component concentration, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$: $C_{\text{Co}^{2+}} = 0.01$; $C_{\text{cit}^{3-}} = 0.01$.

The results of the analysis of spectrophotometric data (Fig. 1) at wavelengths $\lambda = 500$, 529 , 550 and 560 nm in coordinates: $D = f[C_{\text{cit}^{3-}} / (C_{\text{cit}^{3-}} + C_{\text{MoO}_4^{2-}})]$ (cr. 2, 4, 6, 8) and $D = f[C_{\text{MoO}_4^{2-}} / (C_{\text{MoO}_4^{2-}} + C_{\text{cit}^{3-}})]$ (cr. 1, 3, 5, 7) [6, 16], where D – absorbance of the test solution; $C_{\text{MoO}_4^{2-}}$ and $C_{\text{cit}^{3-}}$ are the total concentrations of ligands, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, are shown in fig. 3. The obtained linear dependences indicate the formation of stable polyligand complexes of cobalt (II) with citrate—(cit^{3-}) and molybdate—(MoO_4^{2-}) ions of composition $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$. The abscissa of the point of maximum absorption x_{max} in the system under study, as can be

seen from Fig. 3 does not depend on the wavelength λ and is equal to:

$$x_{\max} = C_{\text{cit}}^{3-} / (C_{\text{cit}}^{3-} + C_{\text{MoO}_4}^{2-}) = n / (n + m) = 0.5. \quad (4)$$

Hence, the molar ratio of the maximum coordination numbers of polydentate ligands m/n in the $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ polyligand complex formed in the system under study at pH 9.0 is 1.

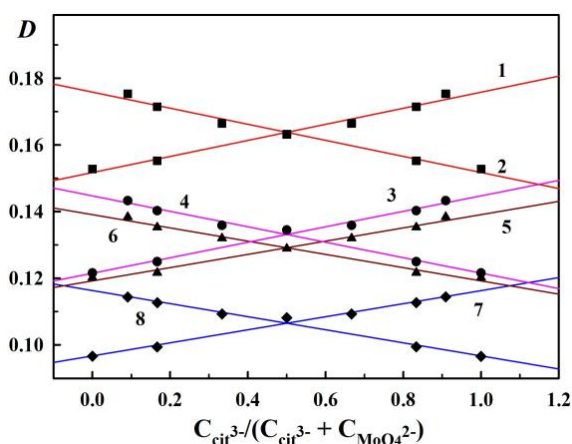
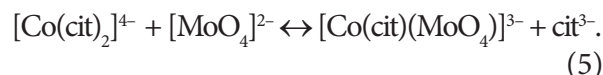


Fig. 3. Dependence of cobalt (II) complexes absorption in a citrate-molybdate electrolyte at pH 9.0 and wavelengths $\lambda = 500$ (5, 6), 529 (1, 2), 550 (3, 4), and 560 (7, 8) nm. The composition of the studied solutions, mol·l⁻¹: $C_{\text{Co}}^{2+} = 0.01$; $C_{\text{cit}}^{3-} = 0.01$; $C_{\text{MoO}_4}^{2-} = 0$ (1); 0.002 (2); 0.01 (3); 0.02 (4); 0.05 (5); 0.10 (6); 0.010 (7).

The composition of the $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$ polyligand complexes formed in the system under study at pH 9.0, their stability constant β_{MLX} was determined from spectrophotometric data by the method proposed by A.K. Babko [6]. The maximum optical density of the test solution corresponding to the horizontal section on the absorption curve $D = f(C_{\text{MoO}_4}^{2-})$ shown in Fig. 2, denoted by D_o , and the optical density of the solution at a cer-

tain equilibrium concentration of molybdate ions $[\text{MoO}_4]^{2-}$ until the complete binding of the ligand into the colored polyligand complex $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$ via D_x . Since the optical density of the solution D_x is proportional to the concentration of the colored cobalt (II) polyligand complex, then the ratio $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)} / [\text{Cocit}]^- = [D_x / (D_o - D_x)]$. So, from the dependence $\lg[D_x / (D_o - D_x)] = f[\lg([cit]^{3-} / [\text{MoO}_4]^{2-})]$, shown in fig. 4a, it is possible to determine the composition of the polyligand complexes formed in the system under study at pH 9.0, the equilibrium constant K_e of their formation according to the reaction:



According to equation (4), the equilibrium constant K_e of the reaction of formation of polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ is equal to:

$$K_e = \beta_{\text{MLX}} / \beta_2, \quad (6)$$

where β_{MLX} and β_2 are the stability constants of polyligand $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ and citrate complexes $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ according.

Dependences $\lg[D_x / (D_o - D_x)] = f[\lg([cit]^{3-} / [\text{MoO}_4]^{2-})]$ (cur. 1, 2) and $\lg[D_x / (D_o - D_x)] = f[\lg([\text{MoO}_4]^{2-} / [\text{cit}]^{3-})]$ (cur. 3, 4), as can be seen from Fig. 4 are rectilinear, the abscissa of the intersection point of which is equal to 0. This indicates that the molar ratio of the equilibrium concentrations of ligandate ligands $[cit]^{3-} / [\text{MoO}_4]^{2-}$ in the polyligand complex $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$ is equal to 1, that is, $m=n=1$. Thus, polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ are formed in the system under study at pH 9.0. Tangent of the slope of the straight line $\lg[D_x / (D_o - D_x)] = f[\lg([\text{MoO}_4]^{2-} / [\text{cit}]^{3-})]$ (Fig. 4,

cur. 3, 4) is 0.5618 and is equal to the logarithm of the equilibrium constant K_e of the formation of polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$. The value of the equilibrium constant K_e calculated by equation (4) is 3.6459. Hence, the stability constant of $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ polyligand complexes according to equation (5) is $7.29 \cdot 10^5$ ($\lg \beta_{\text{MLX}} = 5.86$).

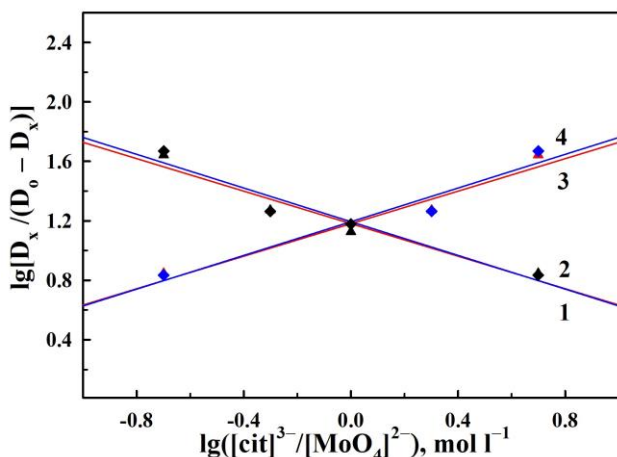


Fig. 4. Dependence of the function $\lg[D_x / (D_o - D_x)]$ on the logarithm of the ratio of equilibrium concentrations of ligands $\lg([\text{cit}]^{3-}/[\text{MoO}_4]^{2-})$ (cur. 1, 2) and $\lg([\text{MoO}_4]^{2-}/[\text{cit}]^{3-})$ (cur. 3, 4), obtained by the method of equilibrium shift in the studied system at pH 9.0, $C_{\text{Co}^{2+}}$ ion concentration 0.01 mol·l⁻¹, wavelength $\lambda = 529$ (1. 3) and 550 (2. 4) nm.

The composition of polyligand cobalt (II) complexes, and not only the ratio of the coordination numbers of polydentate ligands m/n , was determined from spectrophotometric data (Fig. 1) also by the equilibrium shift method [6]. The dependence $\lg[D_x / (D_o - D_x)] = f(\lg[\text{MoO}_4]^{2-})$ was obtained in the system under study at pH 9.0, total concentration of $C_{\text{Co}^{2+}}$ ions – 0.01 mol·l⁻¹, and wavelengths $\lambda = 500$, 529 and 550 nm, is shown in fig. 5.

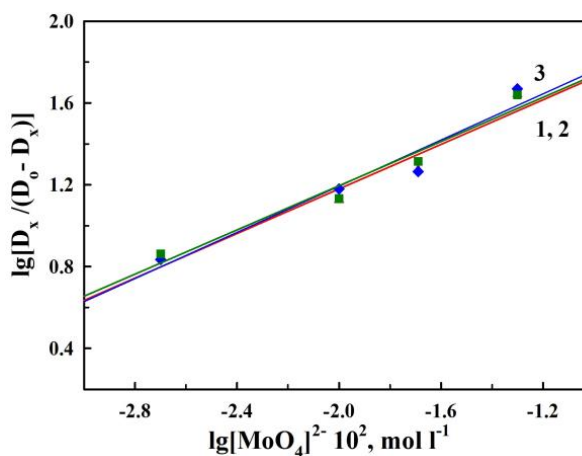


Fig. 5. Dependence of function $\lg[D_x / (D_o - D_x)]$ on the logarithm of the equilibrium concentration of molybdate ions in citrate-molybdate electrolyte at pH 9.0, concentration of components, mol·l⁻¹: $C_{\text{Co}^{2+}} = 0.01$; $C_{\text{cit}^{3-}} = 0.01$ and wavelengths 500 (1), 529 (2) and 560 (3) nm.

The tangent of the slope of the straight line $\lg[D_x / (D_o - D_x)] = f(\lg[\text{MoO}_4]^{2-})$ (Fig. 5, cur. 3) is 0.5556 and is equal to the logarithm of the equilibrium constant K_e of the formation of polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$. The value of the equilibrium constant K_e of the reaction of their formation calculated by equation (4) is 3.5942. Hence, the stability constant of $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ polyligand complexes, according to equation (5), is equal to $7.19 \cdot 10^5$ ($\lg \beta_{\text{MLX}} = 5.86$).

The value of the stability constant of polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ calculated from spectrophotometric data ($\lg \beta_{\text{MLX}} = 5.86$) is consistent with the value of this constant calculated from pH-potentiometric data ($\lg \beta_{\text{MLX}} = 6.25$) [7] which testifies to their authenticity. The reasons for the discrepancies in the values of the stability constants of the

polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ are due not only to the methods of their determination, but also to different values of the ionic strength and temperature of the studied solutions. Thus, taking into account the above, it should be noted that the question of the composition and stability constant of polyligand citrate-molybdate complexes of cobalt (II) should be considered resolved.

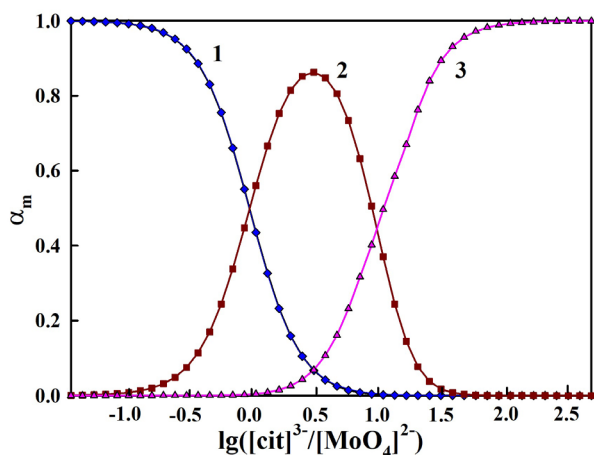


Fig. 6. Dependence of the degree of formation of molybdate (1), citrate (2), polyligand (3), cobalt (II) complexes in molybdate-citrate electrolyte on the logarithm of the ratio of equilibrium concentrations of ligands: 1 – $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$; 2 – $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$; 3 – $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$.

Taking into account the stability constants of molybdate $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$ ($\lg\beta_2 = 3.09$), citrate $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ ($\lg\beta_2 = 5.30$) and polyligand $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$, ($\lg\beta_{\text{MLX}} = 5.86$) of cobalt (II) complexes, the dependence of the degree of their formation in a molybdate-citrate electrolyte on the logarithm of the ratio of the equilibrium concentrations of ligands $\lg ([\text{cit}]^3 / [\text{MoO}_4]^{2-})$. In a molybdate-citrate electrolyte, as can be seen from Fig. 6, molyb-

date complexes $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$ exist depending on the ratio of equilibrium concentrations of ligands $\lg([\text{cit}]^3 / [\text{MoO}_4]^{2-})$ in the range from 0 to +1, citrate complexes $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ – in the range from 0 to +2, and polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ – in the region >0 .

CONCLUSIONS. It has been established that, in a citrate-molybdate electrolyte at pH 9.0, cobalt (II) ions form with citrate- (cit^{3-}) and molybdate- (MoO_4^{2-}) ions, depending on the ratio of the equilibrium concentrations of the ligands, non-protonated molybdate $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$, citrate $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ and polyligand complexes $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$. The composition of $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ polyligand complexes was determined, the equilibrium constant K_e of the reaction of their formation and their stability constant ($\lg\beta_{\text{MLX}} = 5.86$) were calculated. Polygand complexes $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ ($\lg\beta_{\text{MLX}} = 5.86$) are more stable than molybdate $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$ ($\lg\beta_2 = 3.09$) and citrate $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ ($\lg\beta_2 = 5.30$) cobalt (II) complexes.

The dependence of the degree of formation of molybdate $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$, citrate $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ and polyligand $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$ complexes of cobalt (II) in a citrate-molybdate electrolyte on the logarithm relative to equilibrium concentrations ligands.



ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed with the financial support of the National Academy of Sciences of Ukraine within the state budget theme «Finishing processing of materials in order to give them unique functional properties» 0123U100650.

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ТА КОНСТАНТИ СТІЙКОСТІ ПОЛІЛІГАНДНИХ ЦИТРАТНО- МОЛІБДАТНИХ КОМПЛЕКСІВ КОБАЛЬТУ (II)

**В. М. Нікітенко, Ю. С. Японцева*,
В. С. Кублановський**

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

**e-mail: juliya_yap@ukr.net*

Спектрофотометричним методом вивчено комплексоутворення кобальту (II) з цитрат- (cit^{3-}) і молібдат- (MoO_4^{2-}) іонами в $0,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ розчині Na_2SO_4 за 20°C . Установлено, що в цитратно-молібдатному електrolіті при pH 9.0 іони кобальту (II) утворюють залежно від співвідношення рівноважних концентрацій лігандів молібдатні $[\text{Co}(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$, цитратні $[\text{Co}(\text{cit})_2]^{4-}$ та полілігандні комплекси $[\text{Co}(\text{cit})_m(\text{MoO}_4)_n]^{+2-(3m+2n)}$. Визначено склад полілігандних комплексів $[\text{Co}(\text{cit})(\text{MoO}_4)]^{3-}$, обчислено константу рівноваги K_r реакції їхнього утворення та константу їхньої стійкості ($\lg\beta_{\text{MLX}} = 5.86$). Розраховано залежність ступеня утворення молібдатних, цитратних та полілігандних комплексів кобальту (II) в цитратно-молібдатному електrolіті від логарифму відношення рівноважних концентрацій лігандів.

Ключові слова: кобальт (II), молібдатні, цитратні та полілігандні комплекси, склад, константа рівноваги, константа стійкості, спектрофотометрія.

REFERENCES

1. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Mechanism of the electrodeposition of palladium coatings from glycinate electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* 2013. **699**: 14–20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.021>
2. Kublanovsky V.S., Nikitenko V.N. Electrochemical properties of palladium (II) *trans*- and *cis*-diglycinate complexes. *Electrochim. Acta.* 2011. **56**: 2110.
3. Yapontseva Y.S., Maltseva T.V. Kublanovsky V.S. Corrosion Properties of Electrolytic Coatings Based on CoW, CoRe, and CoWRe Alloys. *Mater Sci.* 2021. **56**: 649–653.
4. Yapontseva Yu. S., Maltseva T.V., Kublanovsky V.S., Vyshnevskiy O.A. Electrodeposition of CoWRe alloys from polyligand citrate-pyrophosphate electrolyte. *J. Alloys Compd.* 2019. **803**: 1–8.
5. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Sobczak K., Cesiulis H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochim. Acta.* 2019. **318**: 597–606.
6. Nikitenko V. M., Yapontseva Yu. S., Kublanovsky V. S. Determination of polyligand complexes of cobalt (II) with citrate and pyrophosphate ions. *Ukrainian Chemistry Journal.* 2022. **88**: 113–122.
7. Gapon Yu. K., Sakhnenko N. D., Ved' M. V., Nenastina T. A. Patterns of cobalt (II) complexes formation. *Visnyk of NTU "KhPI"*. 2014. **51**: 136–140.
8. Sillen L.G., Martell A. E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes and Supplement. Special Publications No. 17 and 25. – London: The Chemical Society, Vol. 1, 1964; Vol. 2, 1971.
9. Zhao-Hui, Yuan-Fu Dong, and Hui-Lin Wan. Structural Diversities of Cobalt(II) Coordination Polymers with Citric Acid. *Crystal Growth & Desing.* 2005. 5 (3): 1109.
10. Galloway K. W., Whyte A. M., Wernsdorfer W., Sanchez-Benitez J., Kamenev K. V.,

- Parkin A., Peacock R. D., Murrie M. Cobalt(II) Citrate Cubane Single-Molecule Magnet. *Inorg. Chem.* 2008. 47: 7438.
11. Kotsakis N., Raptopoulou C.P., Tangoulis V., Terzis A., Giapintzakis J., Jakusch T., Kiss T., Salifoglou A. Correlations of Synthetic, Spectroscopic, Structural, and Speciation Studies in the Biologically Relevant Cobalt(II)-Citrate System: The Tale of the First Aqueous Dinuclear Cobalt(II)-Citrate Complex. *Inorg. Chem.* 2003. 42: 22.
 12. Matezapetakis M., Dakanali M., Raptopoulou C.P. et al. Tangoulis V., Terzis A., Moon N., Giapintzakis J., Sulifoglou A. Synthetic, Spectroscopic, and Structural characterization of the first aqueous Cobalt(II)-Citrate complex: toward a potentially bioavailable form of cobalt in biologically relevant fluids. *JBIC.* 2000. 5: 469.
 13. Wyrzykowski D., Chmurzynski L. Thermodynamics of Citrate complexation with Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. 102: 61.
 14. Yahia Z, Hamada, Nabil Baayakly, Denisha George, and Troy Greer. Speciation of Molybdenum (VI)-Citric Acid Complexes in Aqueous Solutions . *Synthesis and Reactivity, in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2008. 38: 664-668.
 15. Anderegg G., Malik S.C. Komplexone XLVII. The Stability of Palladium (II) Complexes with Aminopolycarbonate Anions. *Helv. Chim. Acta.* 1976. **59**: 498–1511.
 16. Beck M., Nagypal I. Chemistry of complex equilibria. Budapest: Akademiai Kiado, 1989.
 17. Drago R.S., Physical methods in chemistry. (Saunders company: Philadelphia, London, Toronto, 1978).

Стаття надійшла 29.03.2023.

ВЗАЄМОДІЯ ВОЛЬФРАМ (VI) ОКСИДУ ТА КАЛЬЦІЙ ВОЛЬФРАМАТУ В ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗПЛАВІ $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$

О. В. Медвежинська^{1*}, А. О. Омельчук^{1*}, І. А. Швайка², І. Д. Швайка², Л. І. Проскурка²

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

²Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України, просп. Академіка Палладіна, 34, Київ 03142, Україна
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua*, olya_bosenko@ukr.net*

Методами ізотермічного насичення, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP–MS) та рентгенофазового аналізу досліджено взаємодію WO_3 та CaWO_4 з розпавленою евтектичною сумішшю $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ у температурному інтервалі 600–800 °С. Виявлено, що рівноважний вміст вольфраму у сольовій фазі, як за контакту з WO_3 , так і за контакту з CaWO_4 , є однаковим і закономірно зростає зі збільшенням температури за однаковим законом. Взаємодія триоксиду вольфраму з розплавом протікає через стадію утворення кальцій вольфрамату. Отримані результати дають підстави вважати, що при взаємодії зазначених оксигеновмісних сполук вольфраму утворюються гомогенні сольові фази потрійної системи $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--CaWO}_4$, вміст у яких вольфрамату кальцію в температурному інтервалі 700÷800 °С задовільно описано залежністю $\ln S = 8,331 - 14057/T$.

Ключові слова: оксигеновмісні сполуки вольфраму, хлориди натрію, кальцію, розпавлена суміш, взаємодія.

ВСТУП. За оцінками фахівців [1], обсяг продажів вольфраму на світовому ринку у 2022 році склав \$ 5 090 000 000 і має тенденцію до зростання. Очікується, що у 2031 році цей показник сягатиме \$ 10 070 000 000, а це свідчить про значний економічний потенціал ринку споживання вольфраму та необхідність не лише вдосконалення технологічних процесів його виробництва, а й створення нових. Тож дослідження в цьому

напрямку мають не тільки наукове, а й прикладне значення.

В основу сучасного комерційного виробництва вольфраму покладено відновлення WO_3 воднем за 850 °С [2]. Відоме науково-технічне рішення характеризується великими питомими енерговитратами, потребує спеціального технологічного обладнання та дотримання техніки безпеки для роботи з воднем за високих температур [3].

Виконані останнім часом дослідження показали, що суттєвого прогресу у вирішенні проблеми вдосконалення вольфрамового виробництва можна досягнути, використовуючи можливості електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в розплавлених електролітах, зокрема методом (FFC Cambridge process) [4]. Суть зазначеного процесу полягає в тому, що оксигеновмісні сполуки тугоплавких металів (переважно оксиди) відновлюють у розплавленій суміші на основі хлоридів кальцію та натрію за рахунок електричного струму. При цьому метал виділяється на катоді, а зв'язані з ним аніони кисню розряджаються на аноді. Компоненти розпавленої електролітної суміші практично не беруть участі у відновленні. Оскільки у природних покладах вольфрам знаходиться у вигляді складнооксидних сполук, які утворюють його основні мінерали: вольфраміт $(\text{Fe/Mn})\text{WO}_4$ та шееліт (CaWO_4) , причому останнього значно більше, ніж вольфраміту [5], то доцільно дослідити придатність FFC-процесу для відновлення не лише WO_3 , а й CaWO_4 . Для реалізації електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в таких електролітних сумішах є необхідною інформація про їхню розчинність. Вважають, що взаємодія WO_3 з хлоридом кальцію (компонентом розпавленої суміші) може стати на заваді успішному електрохімічному відновленню оксигеновмісних сполук вольфраму зазначеним методом [6], оскільки WO_3 взаємодіє з хлоридом кальцію, утворюючи леткий оксохлорид вольфраму (WO_2Cl_2) , а це спричиняє його великі незворотні втрати та невисокий ступінь вилучення з вихідного продукту. Водночас відомо [7,

8], що електрохімічним відновленням WO_3 у розплавлених хлоридних сумішах можна отримувати не лише вольфрам, а й високоякісні вольфрамові покриття із дзеркальним блиском [9, 10]. Жодних застережень відносно впливу взаємодії триоксиду вольфраму з компонентами розпавленої електролітної суміші на результати електрохімічного відновлення оксигеновмісних сполук вольфраму в цих повідомленнях не наведено. У зв'язку з можливістю практичного використання зазначеного методу для отримання вольфраму з різних за складом оксигеновмісних сполук, дослідження їхньої взаємодії з рекомендованими розплавами має не лише науковий, а й практичний інтерес.

У цьому повідомленні представлено результати досліджень взаємодії WO_3 та CaWO_4 , які можна використати як вихідну сировину для отримання вольфраму з розпавленою сумішшю хлоридів натрію та кальцію евтектичного складу, рекомендованою для використання в ролі реакційного середовища у FFC-процесі [6, 7].

Метою виконаних досліджень було визначити розчинність WO_3 та CaWO_4 в евтектичному розпаві хлоридів натрію та кальцію та її залежність від температури.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. У роботі використовували реактиви: WO_3 кваліфікації (ос. ч.), CaWO_4 (ч.), CaCl_2 (ч. д. а.) та NaCl (х. ч.). Розчинність оксигеновмісних сполук вольфраму досліджували в попередньо переплавленій та ретельно зневодненій евтектичній суміші складу, мол. %: $\text{CaCl}_2(52,0)$ – $\text{NaCl}(48,0)$ із температурою плавлення 507°C [11].

Розчинність досліджували методом ізотермічного насичення в діапазоні температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ на повітрі. Вміст вольфраму

в розплаві визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) [12]. Платиновий тигель, що містив 50,0 г вихідної суміші $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$, поміщали в електричну піч шахтного типу. До завантаженої маси розплаву додавали 5,0 г WO_3 або CaWO_4 у вигляді порошку з розміром часток не більшим за 30 мкм. Суміш солей з наважкою досліджуваної оксигеновмісної сполуки вольфраму плавили, доводили до заданої вихідної температури (600 °C) і ретельно перемішували платиновою ложечкою, після чого термостатували впродовж кількох годин із метою розділення рідкої та твердої фаз. Після термостатування з верхнього шару розплаву відбирали пробу на аналіз. Потім температуру досліджуваної суміші піднімали, знову ретельно перемішували та термостатували не менше години. Підвищення температури здійснювали з кроком в 50 °C до досягнення заданого кінцевого значення (800 °C). Температуру печі вимірювали Pt-PtRh-термопарою, температурний режим задавали терморегулятором ТРП 08-тп.

Відібрані за кожної температури проби сольового розплаву готували до аналізу методом кислотного розкладання з використанням мікрохвильової печі ETNOS фірми MILISTONE (Італія) на основі стандартних аналітичних процедур [13].

Вміст вольфраму в пробах визначали за допомогою мас-спектрометра високої роздільної здатності з індукційно-зв'язаною плазмою HR ICP-MS Thermo Element 2 [13] в лабораторії ІГМР імені М. П. Семененка НАН України. Для зовнішнього градування використовували мультиелементний стандартний розчин Inorganic Ventures IV-ICPMS-71B. У ролі внутрішнього

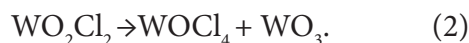
стандарту використовували індій (^{115}In) (10 ppb). Достовірність аналізів контролювали шляхом вимірювання стандарту Inorganic Ventures MSW-10PPM-125ML.

Фазовий склад залишку твердої фази за кожної температури визначали рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α -випромінюванням методом порошку та з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Отримані дифрактограми розшифровували за допомогою програми Match! із використанням бази даних COD [14, 15].

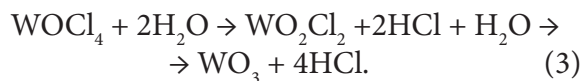
Раніше було показано [16, 6], що триоксид вольфраму реагує з хлоридом кальцію. Результатом цієї взаємодії є вольфрамат кальцію та діоксидхлорид вольфраму:



який має температуру плавлення 265 °C [17] та розкладається при нагріванні: [16]



Оксотетрахлорид вольфраму має температуру плавлення 211 °C, кипить близько 230 °C та розкладається [18]. За наявності слідів вологи в атмосфері повітря [16], як WOCl_4 , так і WO_2Cl_2 , розкладаються з утворенням триоксиду вольфраму та HCl :



Оскільки досліди виконували в атмосфері повітря, а в ньому завжди є певна кількість вологи, утворені при взаємодіях (1) та (2) оксохлориди вольфраму за її присутності розкладалися згідно (3) до триоксиду вольфраму, який внаслідок великої питомої маси (7,16 г/см³) практично не сублімувався з розплаву.

Відомо також [19, 20], що вольфрамат кальцію утворює з хлоридом кальцію гомогенні розчини у розплавленому стані з евтектичною точкою, що відповідає складу, мол.%: CaCl_2 (95,0) – CaWO_4 (5,0) і має температуру плавлення 735 °С. Інформація про можливу взаємодію:



та діаграми стану систем: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaCl}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-CaCl}_2$, $\text{CaWO}_4\text{-NaCl-CaCl}_2$, на жаль, відсутня.

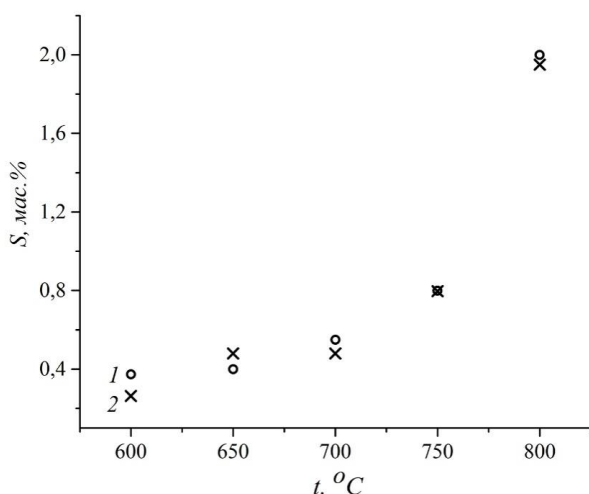


Рис.1. Рівноважний вміст вольфраму у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію за різних температур при контакті з триоксидом вольфраму (1) та з вольфраматом кальцію (2)

Fig. 1. The equilibrium content of tungsten in the molten eutectic mixture of sodium and calcium chlorides at different temperatures incontact with tungsten trioxide (1) and with calcium tungstate (2).

Аналіз результатів, отриманих методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, показав, що рівноважний вміст вольфраму (у перерахунку на чистий метал) у розплавленій евтектичній суміші

хлоридів натрію та кальцію як за контакту з триоксидом вольфраму, так і за контакту з вольфраматом кальцію, за різних температур у межах похибки визначення має приблизно однакові значення (рис.1).

За результатами рентгенофазового аналізу вольфрам у рівноважній сольовій фазі в обох випадках ідентифікують у вигляді вольфрамату кальцію (рис. 2).

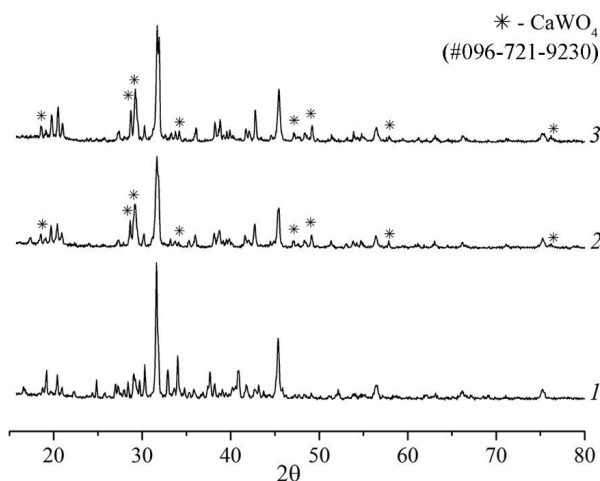


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми зразків вихідної суміші $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ (1) та після контакту з WO_3 (2) і CaWO_4 (3) за 800 °С протягом 1 год.

Fig. 2. X-ray diffractograms of samples of the original $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ mixture (1) and after contact with WO_3 (2) and CaWO_4 (3) at 800 °C for 1 h.

Інших фаз, в яких міг би він знаходитися у розплаві, не виявлено. Це дає підстави вважати, що взаємодія між триоксидом вольфраму та евтектичним розплавом хлоридів натрію і кальцію протікає через стадію хімічної взаємодії (1), а вольфрамат кальцію, що утворився, розчиняється за фізичним механізмом, утворюючи гомогенні однофазні розчини потрібної системи $\text{CaWO}_4\text{-CaCl}_2\text{-NaCl}$, інформація про

фазові рівноваги якої (в тому числі про координати її евтектики), на жаль, відсутня. Оксохлориди вольфраму не реєструють у досліджених зразках сольових фаз тому, що вони термічно нестійкі і за температур експерименту, які значно перевищують їхню температуру плавлення, розкладаються, наприклад, за схемою (3). Відмічено, що розчинність як триоксиду вольфраму, так і вольфрамату кальцію значною мірою залежить від температури. Так, наприклад, якщо в інтервалі температур від 600 до 700 °С рівноважна концентрація вольфраму в середньому зростає в 1,7 разів, то в інтервалі 700÷800 °С – у 3,9 разів. Аналогічний характер має залежність розчинності вольфрамату кальцію в евтектичному розплаві хлоридів натрію та кальцію від температури, яку наведено у роботі [7]. Така температурна залежність розчинності може

бути зумовлена різною варіантністю фазових рівноваг багатокомпонентної системи $\text{WO}_3(\text{CaWO}_4)\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ в областях, суміжних з ізотермічною площиною, дотичною до точки евтектичних перетворень бінарної системи $\text{CaWO}_4\text{--CaCl}_2$ (735 °С [20]). Розчинність вольфрамату кальцію, визначена методом ізотермічного насичення і наведена в цьому повідомленні, є значно вищою, ніж результати, отримані у роботі [7] (табл.). Це може бути зумовлено тим, що останні отримано ваговим методом за втратою маси таблетованого зразка CaWO_4 , який контактував із розплавом через порувату нікелеву плівку. У наших дослідях дрібнодисперсні зразки оксигеновмісних сполук вольфраму безпосередньо контактували з розплавом, а його вміст у сольовій фазі визначали методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP–MS).

Таблица – Розчинність вольфрамату кальцію в евтектичній суміші $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ за різних температур

Table – Solubility of calcium tungstate in the eutectic mixture $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ at different temperatures.

Температура, °С	Розчинність CaWO_4 , мас. %	
	визначена методом ізотермічного насичення за результатами мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP–MS)	визначена ваговим методом за втратою маси вихідного таблетованого зразка [7]
600	0,41	0,02
650	0,75	0,04
700	0,75	0,10
750	1,25	0,20
800	3,05	0,80

Розчинність вольфрату кальцію (x , мол. част.) в інтервалі температур $700\div 800^\circ\text{C}$ задовільно апроксимується рівнянням $\ln x = a - b/T$ [21] (рис. 3). Методом най-

менших квадратів було визначено коефіцієнти цього рівняння, які мають наступні значення:

$$\ln S = 8,331 - 14057/T.$$

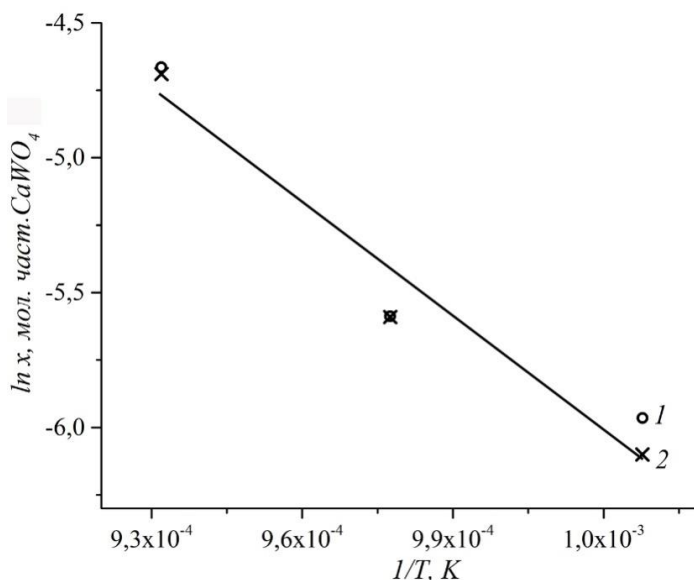


Рис. 3. Рівноважний вміст вольфрату кальцію у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію за різних температур при контакті з триоксидом вольфраму (1) та з вольфратом кальцію (2)

Fig. 3. The equilibrium content of calcium tungstate in the molten eutectic mixture of sodium and calcium chlorides at different temperatures in contact with tungsten trioxide (1) and with calcium tungstate (2).

В окремих дослідях визначали фазовий склад твердого залишку вихідного триоксиду вольфраму, який залишався після ізо-термічної витримки розплаву $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ з WO_3 . Для цього розплав після термостатування за заданої температури швидко виймали з печі і охолоджували за кімнатної температури. Після охолодження сольову фазу відмивали дистильованою водою, а твердий залишок сушили до постійної маси та аналізували методом рентгенофазового аналізу (рис. 4).

Відмиті та висушені зразки осади, отримані за температур $550\text{--}700^\circ\text{C}$, мають блідо-жовте забарвлення, яке переходить у біле у

зразках, отриманих за температур, вищих за 750°C . За результатами рентгенофазового аналізу у складі твердого залишку після контакту з розплавом фіксуємо, головним чином, дві фази: кальцій вольфрамат та вольфрам (VI) оксид, вміст яких залежить від температури ізо-термічної витримки. За температур, вищих за 750°C , на дифрактограмах реєструються виключно рефлексії, які належать фазі CaWO_4 (рис. 4). Оцінку вмісту фаз в осадах, отриманих після відмивання сумішей, які термостатували, проводили за допомогою методу Рітвельда та програмного забезпечення Match на основі результатів РФА (рис. 5).

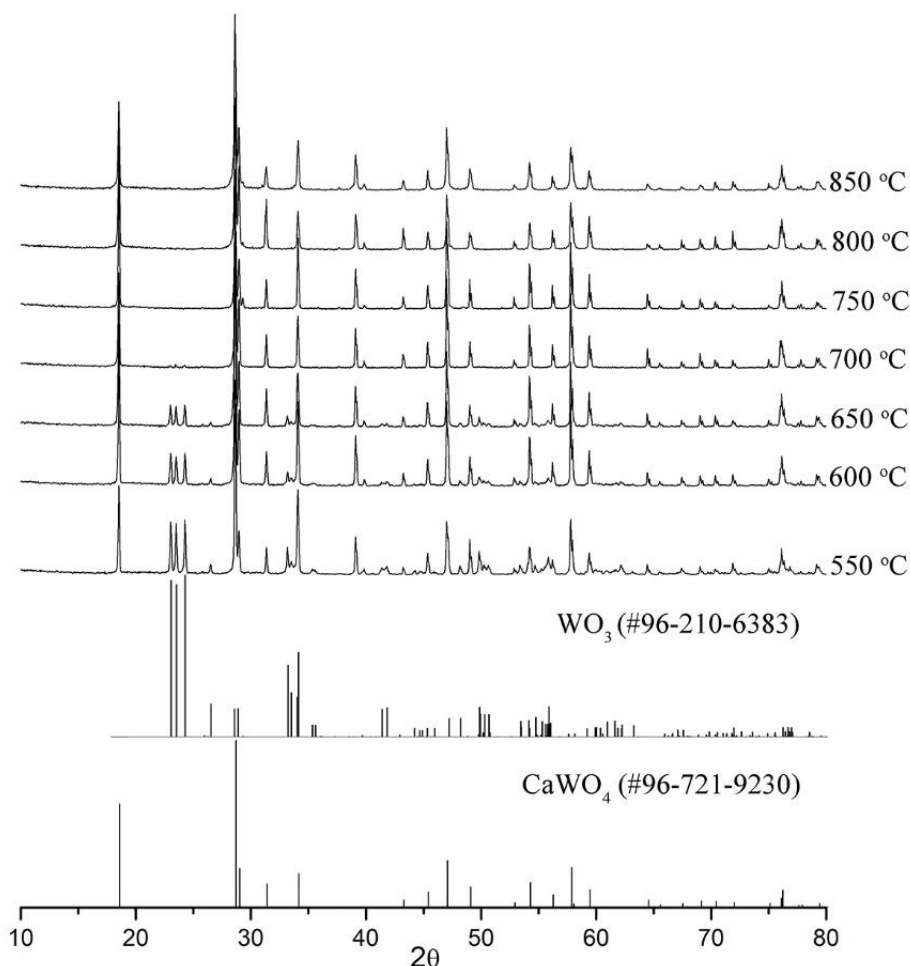


Рис. 4. Дифрактограми твердого залишку при насиченні WO_3 розплаву CaCl_2 - NaCl за різних температур

Fig. 4. Diffractograms of the solid residue upon WO_3 saturation of the CaCl_2 - NaCl melt at different temperatures.

Отримані результати свідчать на користь того, що розчинення триоксиду вольфраму у розплавленій суміші хлоридів натрію та кальцію протікає через стадію утворення кальцій вольфрамату (1). Не виключено, що при цьому може утворюватися вольфрамат натрію, однак прямих

доказів цьому не виявлено. За температур, вищих за 750 °C, практично весь завантажений триоксид вольфраму перетворюється на вольфрамат кальцію. Це дає підстави стверджувати, що у розплавленій сольовій фазі вольфрам знаходиться переважно у вигляді вольфрамату кальцію.

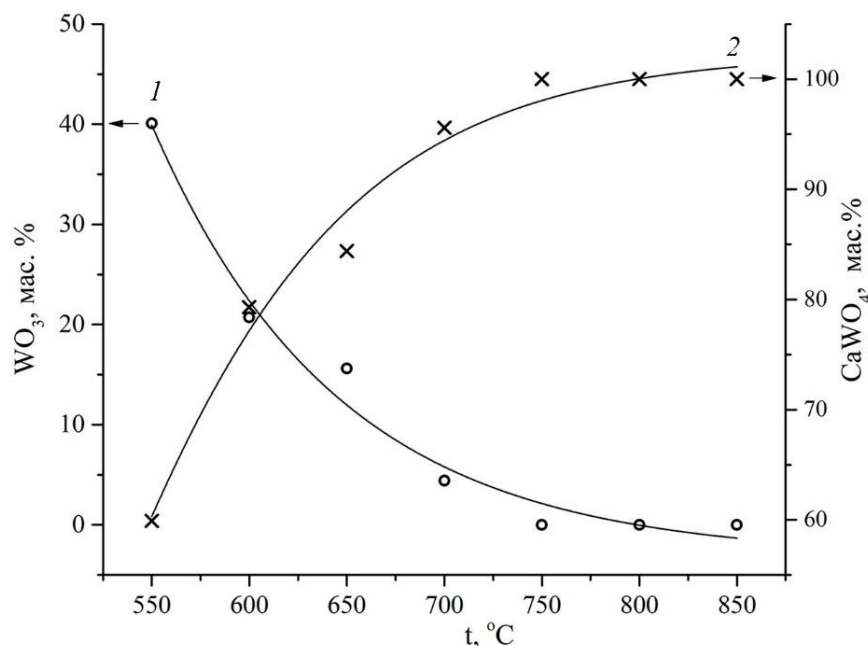


Рис. 5. Вміст вольфрам (VI) оксиду (1) та кальцій вольфрамату (2) в твердому залишку в інтервалі температур 550÷850 °C

Fig. 5. The content of tungsten (VI) oxide (1) and calcium tungstate (2) in the solid residue in the temperature range of 550÷850 °C.

ВИСНОВКИ. При взаємодії як триоксиду вольфраму, так і вольфрамату кальцію рівноважний вміст вольфраму у розплавленій евтектичній суміші хлоридів натрію та кальцію в температурному інтервалі 600÷800 °C є приблизно однаковим і зростає зі збільшенням температури за однаковим законом. Це дає підстави вважати, що у розплавленій сольовій фазі вольфрам знаходиться переважно у вигляді вольфрамату кальцію, а взаємодія триоксиду вольфраму з розплавом протікає через стадію утворення вольфрамату кальцію. На користь цього свідчать результати аналізу залишку, утвореного після взаємодії WO_3 з розплавленою сумішшю $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$. Що вищою є температура, то інтенсивніше про-

тікає взаємодія між триоксидом вольфраму та хлоридом кальцію. За температур, вищих за 750 °C, практично весь завантажений триоксид вольфраму перетворюється на вольфрамат кальцію. У температурному інтервалі 700÷800 °C розчинність вольфрамату кальцію в евтектичному розплаві $\text{CaCl}_2\text{--NaCl}$ задовільно описано залежністю $\ln S = 8,331 - 14057/T$.



Роботу виконано в межах теми відомчого замовлення 326Е «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидних батарей, паливних комірок та генераторів водню», державний реєстраційний номер: 0123U100606.

THE INTERACTION OF TUNGSTEN (VI) OXIDE AND CALCIUM TUNGSTATE IN THE CaCl_2 -NaCl EUTECTIC MELT

**O.V. Medvezhynska^{1*}, A.O. Omelchuk^{1*},
I.A. Shvayka², I.D. Shvayka², L.I. Proskurka²**

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
and*

²*M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine,
34 Acad. Palladina Ave., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua^{*},
olya_bosenko@ukr.net^{*}*

The interaction of tungsten (VI) oxide and calcium tungstate with a molten eutectic mixture of calcium-sodium chlorides in the temperature range from 600 to 800 °C was investigated by the methods of isothermal saturation, mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) and X-ray phase analysis. It was noted that the solubility of both tungsten trioxide and calcium tungstate depends to a large extent on temperature. Thus, in the temperature range from 600 to 700 °C, the equilibrium concentration of tungsten increases by an average of 1.7 times, and in the range from 700 to 800 °C, its values increase by 3.9 times.

Based on the results obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry, it was found that the equilibrium content of tungsten (in the calculation of pure metal) in the molten eutectic mixture of sodium and calcium chlo-

rides both in contact with tungsten trioxide and in contact with calcium tungstate at different temperatures within the error of definition has approximately the same values. The obtained results indicate in favor of the fact that the dissolution of tungsten trioxide in the molten mixture of sodium and calcium chlorides proceeds through the stage of formation of calcium tungstate. It is possible that sodium tungstate may be formed in this case, but no direct evidence of this has been found. At temperatures higher than 750 °C, almost all of the loaded tungsten trioxide turns into calcium tungstate. This gives grounds for asserting that in the molten salt phase tungsten is mainly in the form of calcium tungstate.

The obtained results give reason to consider that the interaction of the mentioned oxygen-containing compounds of tungsten produces homogeneous salt phases of the ternary system CaCl_2 -NaCl- CaWO_4 , the content of which calcium tungstate in the temperature range of 700÷800 °C is satisfactorily described by the dependence $\ln S = 8.331 - 14057/T$.

Key words: oxygen-containing compounds of tungsten, chlorides of sodium, calcium, molten mixture, interaction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Tungsten market: Information by Application (Metal Alloys, Tungsten Carbide, and Mill Products), End-Use (Automotive Parts, Aerospace Components), and Regions-Forecast Till 2031.
URL: <https://straitsresearch.com/report/tungsten-market> (дата звернення: 05.05.2023).
2. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element,

- alloys, and chemical compounds. Boston. MA: Springer, 1999. 422 p.
(<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>)
3. Wu Y., Lv Z., Sun H., J. Dang. Production of different morphologies and size of metallic W particles through hydrogen reduction. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. **8** (5). P. 4687–4698. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.014>
4. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts: Patent WO1999064638A1 UK Cambridge University, PCT/GB 99/01781 / Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z., опубл. 1999.
5. Yih S. W. H., Wang C. T. Tungsten : sources, metallurgy, properties and applications. New York: Plenum Press, 1979. 500 p.
6. Erdoğan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metall. Mater. Trans. B.* 2010. **41**. P. 798–804. <https://doi.org/10.1007/s11663-010-9374-4>
7. Tang D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of fine tungsten powder by electrolytic reduction of solid CaWO_4 in molten salt. *J. Electrochem. Soc.* 2012. **159** (6). P. E139–E143. <https://doi.org/10.1149/2.113206jes>
8. Abdulaziz R., Brown L. D., Inman D., Simons S., Shearing P. R., Brett D. J. L. Novel fluidized cathode approach for the electrochemical reduction of tungsten oxide in molten LiCl-KCl eutectic. *Electrochem. Commun.* 2014. **41**. P. 44–46. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.022>
9. Nohira T., Ide T., Meng X., Norikawa Y., Yasuda K. Electrodeposition of tungsten from molten KF-KCl-WO_3 and CsF-CsCl-WO_3 . *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168** (4). P. 046505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf266>
10. Meng X., Norikawa Y., Nohira T. Electrodeposition of mirror surface β -W films in molten CsF-CsCl-WO_3 . *Electrochem. Commun.* 2021. **132**. P. 107139. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107139>
11. The Fact™ and FactSage™ databases. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (дата звернення: 06.05.2023).
12. Moens L., Jakubowski N. Double-Focusing Mass Spectrometers in ICPMS. *Analytical Chemistry News & Features: Report*, April 1, 1998. P. 251A–256A.
13. Самчук А. І., Пономаренко О. М., Антоненко О. Г. Аналітичні схеми мікрохвильового розкладу гірських порід і мінералів та визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою. *Український хімічний журнал*. 2010. Т. 76, № 10. С. 115–121.
14. Putz H., Match! Phase Analysis using powder diffraction, Crystal impact, Bonn, Germany. 2020. p. 151. URL: <http://www.crystal-impact.com/download/match3/Manual.pdf>
15. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net> (дата звернення: 08.05.2023).
16. Kim J. W., Lee D. N. Electrowinning of Tungsten From Fused Bath Composed of Calcium Chloride, Calcium Oxide and Tungstic Oxide *Daehan Hwahak Hoe Jee*, 1966. **10** (1). P. 32–42.
17. Tungsten dichloride dioxide. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_dichloride_dioxide. (дата звернення: 07.05.2023).
18. Tungsten (VI) oxytetrachloride. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\(VI\)_oxytetrachloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten(VI)_oxytetrachloride). (дата звернення: 07.05.2023).
19. Kislyakov I.P., Smirnova I.N., Buynov B.I., Khomutova T.V., Tokunov O.I. Synthesis and solubility of barium, calcium and manganese tungstates in melts of some salts. *Physical chemistry of molten salts: Tr. 2 end*

All-Union. Meeting in physical chemistry of molten salts. October 15–20, 1963. pp. 116–120 [in Russian].

20. Blechschmidt U., Möbius R. Untersuchungen in den Systemen $\text{MCl}_2\text{--MWO}_4$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Band.* 1969. **368**. P. 181–186 [in German].
21. Daněš V. Physico-chemical Analysis of Molten Electrolytes: monograph / Elsevier. Bratislava, Slovak Republic, 2006. P. 112.

REFERENCES

1. Tungsten market: Information by Application (Metal Alloys, Tungsten Carbide, and Mill Products), End-Use (Automotive Parts, Aerospace Components), and Regions-Forecast Till 2031.
URL: <https://straitresearch.com/report/tungsten-market> (accessed 05.05.2023).
2. Lassner E., Schubert W. D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Boston, MA: Springer. 1999. 422.
(<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-4907-9>)
3. Wu Y., Lv Z., Sun H., J. Dang Production of different morphologies and size of metallic W particle sthrough hydrogen reduction. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. **8** (5): 4687–4698.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.014>
4. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts: Patent WO1999064638A1 UK Cambridge University, PCT/GB 99/01781 / Fray D.J., Farthing T.W., Chen Z. 1999.
5. Yih S. W. H., Wang C. T. Tungsten : sources, metallurgy, properties and applications, *New York: Plenum Press.* 1979. 500.
6. Erdoğan M., Karakaya I. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metall. Mater. Trans. B.* 2010. **41**:798–804.
<https://doi.org/10.1007/s11663-010-9374-4>
7. Tang D., Xiao W., Yin H., Tian L., Wang D. Production of fine tungsten powder by electrolytic reduction of solid CaWO_4 in molten salt. *J. Electrochem. Soc.* 2012. **159** (6): E139–E143. <https://doi.org/10.1149/2.113206jes>
8. Abdulaziz R., Brown L. D., Inman D., Simons S., Shearing P. R., Brett D. J. L. Novel fluidized cathode approach for the electrochemical reduction of tungsten oxide in molten LiCl--KCl eutectic. *Electrochem. Commun.* 2014. **41**: 44–46.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.01.022>.
9. Nohira T., Ide T., Meng X., Norikawa Y., Yasuda K. Electrode position of tungsten from molten KF--KCl--WO_3 and CsF--CsCl--WO_3 . *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**(4): 046505.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf266>
10. Meng X., Norikawa Y., Nohira T. Electrode position of mirror surface $\beta\text{-W}$ films in molten CsF--CsCl--WO_3 . *Electrochem. Commun.* 2021. **132**: 107139.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107139>
11. The Fact™ and Fact Sage™ data bases.
URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm (accessed 06.05.2023).
12. Moens L., Jakubowski N. Double-Focusing Mass Spectrometers in ICPMS. *Analytical Chemistry News & Features: Report*, April 1, 1998. 251A–256A.
13. Samchuk A.I., Ponomarenko A.N., Antonenko O.H. Analytical schemes for the microwave decomposition of rocks and minerals and determination of microelements in them by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Ukrainian Chemical Journal.* 2010. **76** (10): 115–121 [in Ukrainian].
14. Putz H., Match! Phase Analysis using powder diffraction, Crystal impact, Bonn, Germany. 2020. p. 151 URL: <http://www.crystal-impact.com/download/match3/Manual.pdf>

15. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net> (дата звернення: 08.05.2023)
16. Kim J. W., Lee D. N. Electrowinning of Tungsten From Fused Bath Composed of Calcium Chloride, Calcium Oxide and Tungstic Oxide *Daehan Hwahak Hoe Jee*. 1966. **10** (1): 32–42.
17. Tungsten dichloride dioxide. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_dichloride_dioxide. (accessed 07.05.2023).
18. Tungsten (VI) oxytetrachloride. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten\(-VI\)_oxytetrachloride](https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten(-VI)_oxytetrachloride). (accessed 07.05.2023).
19. Kislyakov I.P., Smirnova I.N., Buynov B.I., Khomutova T.V., Tokunov O.I. Synthesis and solubility of barium, calcium and manganese tungstates in melts of some salts. Physical chemistry of molten salts: Tr. 2nd All-Union. Meeting in physical chemistry of molten salts. October 15–20. 1963. 116–120 [*in Russian*].
20. Blechschmidt U., Möbius R. Untersuchungen in Systemen $\text{MCl}_2\text{-MWO}_4$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Band*. 1969. **368**:181–186. [*in German*].
21. Daněš V. Physico-chemical Analysis of Molten Electrolytes: monograph / Elsevier. Bratislava, Slovak Republic, 2006. 112.

Стаття надійшла 12.04.2023.

ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРЧАНИХ ЕЛЕКТРОДІВ У СІЛЬ-СОЛЬВАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Н. І. Глоба*, В. А. Сірош, Ю. В. Шматок, С. О. Кириллов

Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 38 А, Київ 03680, Україна

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

Досліджено вплив складу сіль-сольватного електроліту LiTFSI – TEGDME та технологічних параметрів позитивного електрода на питомі характеристики сірчаних електродів при гальваностатичному циклуванні в комірках із літєвим анодом. Обговорено залежності питомої ємності від складу катода, густини розряд/зарядного струму, а також збереження зарядженого стану в сіль-сольватних електролітах. Встановлено, що в електроліті з концентрацією солі 0,4 мольних часток (м. ч.) забезпечені стабільна питома ємність та висока кулонівська ефективність процесу розряду/заряду при циклуванні. Визначено, що зменшення розміру частинок сірки сприяє збільшенню питомої ємності приблизно на 20% та позитивно впливає на її стабільність при циклуванні.

Ключові слова: сіль-сольват, апротонний розчинник, полісульфіди, електропровідність, літій-сірчаний акумулятор.

ВСТУП. Літій-іонні акумулятори є одними з найбільш поширених автономних джерел струму, оскільки мають високі питомі характеристики, значну кількість циклів заряду/розряду та здатні до експлуатації в широкому діапазоні температур [1, 2]. До найбільш енергоємних електрохімічних систем належать акумулятори на основі електрохімічної пари літій – сірка. Це пов'язано з високою теоретичною ємністю сірки (1675 мА·год/г) та її економічними та екологічними перевагами перед електродними матеріалами на основі оксидних сполук [3–5].

До найважливіших проблем, які вирішують при створенні літій-сірчаних акумуляторів, відносять збільшення питомої ємності та її стабільності при циклуванні, підвищення кулонівської ефективності заряду/розряду та збереження зарядженого стану. Перелічені проблеми пов'язані з утворенням при розрядженні/зарядженні полісульфідів літію. Незважаючи на відносно низьку константу дисоціації полісульфідів літію, їхня розчинність в апротонних розчинниках є відносно високою [6]. Залежно від довжини полісульфідного ланцюга розчинність полісульфідів зменшується в

ряду: $\text{Li}_2\text{S}_8 > \text{Li}_2\text{S}_6 > \text{Li}_2\text{S}_4 > \text{Li}_2\text{S}_2 > \text{Li}_2\text{S}$. Тому питома ємність сірки при розрядженні, з одного боку, обмежується утворенням малорозчинних Li_2S_2 та Li_2S , а з іншого – утворенням розчинних Li_2S_8 й Li_2S_6 , здатних мігрувати через шар електроліту до анода. Обидва ці процеси негативно впливають на стабільність питомої ємності, кулонівську ефективність та збереження зарядженого стану Li/S акумулятора [7].

Одним із шляхів вирішення названих проблем є оптимізація складу та методу виготовлення сірчаних електродів. З цією метою досліджують вплив природи сполучника [8], електропровідної добавки [9], концентрації сірки та інших складових електрода [10–12], що дозволяє оптимізувати електрохімічні та механічні характеристики електродної структури. Співвідношення сірки, сполучника та електропровідної добавки повинні забезпечувати рівномірний розподіл сірки в структурі електрода за одночасного забезпечення необхідного рівня електропровідності, поруватості, механічної та термічної стабільності [13]. Це є особливо важливим, враховуючи низьку провідність елементарної сірки (5×10^{-30} См/см за 25°C) та продуктів її розряду/заряду [14]. Вплив технологічних параметрів виготовлення електродів, співвідношення електропровідна добавка : сірка на питому ємність сірки та її стабільність при циклуванні в основному досліджено в розведених розчинах електролітів, де концентрація солі наближена до 1М (1 моль/л) [15–17].

Не менш важливим фактором, що сприяє покращенню характеристик сірчаного електрода, є склад електроліту, в якому розчинність полісульфідів літію зменшується або унеможлиблюється [18]. До найбільш

перспективних відносять електроліти на основі 1М розчинів складу сіль літію – глімовий розчинник. Але поряд із 1М-розчинами розглядають також сіль-сольватні електроліти, що мають високу або надвисоку концентрацію солі літію. На відміну від «звичайних» електролітних систем, до сіль-сольватних належать розчини, компонентами яких є сольват і сіль. Область їхніх концентрацій охоплює вміст солі від 0,2 мольних часток і більше, а вміст розчинника при цьому складає менше 0,8 мольних часток. Фізико-хімічні та електрохімічні характеристики електролітів на основі розчинів сіль-сольватів у МБЕЕ НАН України почали досліджувати ще на початку 2000-х років чл.-кор. НАН України В. Д. Присяжний та д. х. н. С. О. Кириллов. Результати цих робіт із фізико-хімічних та електрохімічних характеристик сіль-сольватів різного складу представлено у вітчизняних та зарубіжних публікаціях [19–30].

У сіль-сольватних електролітах залежно від їхнього молекулярного складу (рівноваги між дисоційованими і сольватованими частинками, з одного боку, та іонними парами, з іншого), рівновагу між довго-ланцюговими та коротко-ланцюговими сульфідами можна регулювати за рахунок зміни концентрації солі. При цьому важливими є властивості розчинників та солі літію, а саме: діелектрична проникність, донорне число та склад аніона солі літію [31–33]. Крім цього, фізико-хімічні та електрохімічні характеристики сіль-сольватного електроліту – питому електропровідність, в'язкість, електрохімічну та термічну стабільність, здатність до утворення захисних плівок на поверхні літієвого анода визначають природа аніона та концентрація солі

літію, а також природа розчинника [34–40]. Перелічені параметри є важливими для забезпечення ефективної роботи акумуляторів, оскільки вони впливають на кінетику процесів розряду/заряду. Ця інформація для соль-сольватних електролітів є обмеженою, але необхідною для оптимізації експлуатаційних характеристик системи літій||сіль-сольватний електроліт||сірка.

Відомо, що лінійні ефіри $\text{CH}_3\text{--O--}(\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--O})_n\text{--CH}_3$ здатні до утворення висококонцентрованих розчинів із солями літію [35]. Найбільшу розчинність (понад 0,5 мольних часток) має біс(трифторметан)сульфонімід літію (LiTFSI) у диметиловому ефірі тетраетиленгліколю (TEGDME). Це дозволяє отримувати розчини в широкому діапазоні концентрації солі і, таким чином, впливати на дисоціативно-асоціативні властивості багатокомпонентних електрохімічних систем, наприклад, таких як LiTFSI – TEGDME – Li_xS_y . Завдяки переліченим перевагам соль-сольватні електроліти все більш широко досліджують у літій-сірчаних електрохімічних системах [36, 41]. Відзначено, що стабільність питомої ємності сірки при циклуванні в соль-сольватних електролітах є високою завдяки високій, майже 100% кулонівській ефективності розряду/заряду.

Виходячи з вищесказаного, метою роботи є встановлення впливу концентраційного складу соль-сольватних електролітів LiTFSI – TEGDME та технологічних параметрів сірчаних електродів на їхні ємнісні та циклічні характеристики в акумуляторах із літєвим анодом.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для виготовлення електродів використовували елементарну сірку

(Aldrich, $\geq 95\%$), із фракціями: $\delta_s \leq 150$ мкм, $\delta_s \leq 80$ мкм та $\delta_s \leq 40$ мкм. Катодні маси готували механічним змішуванням сірки з електропровідними компонентами, карбонізованою сажею (Super P, Timcal) і графітом (марки «ЕУЗ-М» Заваллівського графітового комбінату). Отриману суху суміш вносили до розчину сполучника (PVdF, Solef 6020) у N,N-диметилацетаміді та змішували за допомогою високообертової змішувалки до утворення однорідної густої маси, яку наносили на алюмінієву фольгу (50 мкм) за допомогою аплікатора. Виготовлені електроди мали наступні масові співвідношення компонентів:

Катодна маса №1: S – 50%, суміш Super P та графіту (1:1) – 35%, PVdF – 15%;

Катодна маса № 2: S – 70%, суміш Super P та графіту (1:1) – 20%, PVdF – 10%.

Маса сірки на поверхні алюмінієвого струмознімача становила 1,7–2,2 мг/см². Площа поверхні електроду – 2 см².

Електроліти готували з біс(трифторметан)сульфоніміду літію (LiTFSI, Aldrich, $\geq 99\%$) та диметилового ефіру тетраетиленгліколю (TEGDME, Aldrich, 99%). Концентрація солі в електролітах становила в межах від 0,1 до 0,4 мольних часток (м. ч.). Питому електропровідність соль-сольватних електролітів визначали методом імпедансної спектроскопії (імпедансметр Z-2000, Elins) із використанням двоелектродних комірок із пласкопаралельними платиновими електродами. Постійні комірки встановлювали за 0,1 н розчином KCl. Величини питомої електропровідності розчинів LiTFSI – TEGDME залежно від концентрації та температури наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Питома електропровідність сіль-сольватних електролітів складу LiTFSI – TEGDME залежно від концентрації та температури

Table 1.

Specific electrical conductivity of salt-solvate electrolytes of LiTFSI – TEGDME composition depending on concentration and temperature.

№ п/п	Концентрація LiTFSI, м.ч.	Питома електропровідність, мСм/см				
		-10 °C	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C
1.	0,1	–	2,0	2,9	3,5	4,3
2.	0,25	0,65	2,9	4,6	5,9	7,3
3.	0,33	–	2,5	4,2	5,5	7,2
4.	0,4	0,2	1,7	3,2	4,5	5,8
5.	0,5	0,08	1,2	2,35	2,4	4,6

Питома електропровідність концентрованих розчинів є відносно низькою, але за підвищеної температури суттєво збільшується та наближається до електропровідності, характерної для традиційних електролітів.

Електрохімічні дослідження проводили в макетних зразках дискових елементів (CR2016) з анодом із металічного літію. Для розділення електродного простору використовували поліпропіленовий сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм. Всі роботи з виготовлення електролітів, електрохімічних комірок та макетних зразків дискових елементів проводили в сухих рукавичних боксах.

Гальваностатичне циклування комірок проводили за допомогою багатоканальної системи циклування (BTS-3000, Neware)

за густини струму 0,1 мА/см² у діапазоні напруг розряду/заряду 1,5÷2,7 В за температури 30 °C. При цьому фіксували та аналізували декілька найбільш важливих параметрів, які описують ефективність системи Li-S в умовах циклування. Першим є збереження напруги розімкненого кола (НРК) безпосередньо після складання комірок, що свідчить про відсутність хімічної взаємодії сірки з розчинником у результаті утворення розчинних полісульфідів літію. В таблиці 2 наведено значення НРК, які зафіксовано після витримування складених Li-S-комірок протягом 2 год за температури 30°C. НРК безпосередньо після складання знаходилося в інтервалі 2,9÷3,0 В, але з часом спостерігаємо незначне зниження НРК, яке є найбільшим в електроліті з концентрацією LiTFSI 0,1 м. ч.

Таблиця 2

НРК літій-сірчаних комірок

Table 2.

The values of OCV of lithium-sulfur cells.

№ п/п	Концентрація LiTFSI, м. ч.	НРК після 2 годин, В
1.	0,1	2,63
2.	0,25	2,75
3.	0,33	2,72
4.	0,4	2,73

Другим важливим фактором є вплив концентрації солі в соль-сольватному електроліті на питому ємність сірки та її стабільність при розрядженні/зарядженні. На рис. 1 показано зміну питомої ємності сірки та кулонівської ефективності (КЕ) від номера циклу в електролітах із різною концентрацією LiTFSI. Аналіз наведених залежностей показує, що питома ємність та її стабільність при циклуванні залежать від концентрації солі в електроліті (рис. 1а). Надвисока концентрація LiTFSI в соль-сольватному електроліті, з однієї сторони, призводить до зменшення ємності в результаті низької електропровідності, а з іншої, – до збільшення її стабільності при циклуванні за рахунок зменшення розчинності полісульфідів літію. У випадку електролітів із концентраціями LiTFSI 0,1 м. ч. і 0,25 м. ч. змен-

шення питомої ємності починається вже після 5 та 8 циклів, відповідно, а за концентрації солі 0,33 м.ч. – після 15–16 циклу. За максимальної концентрації солі (0,4 м. ч.) після перших кількох циклів ємність встановлюється на рівні 530–540 мА·год/г, а її зменшення при циклуванні не перевищує 0,25% за цикл. Відповідний вплив концентрації соль-сольватного електроліту позначається і на залежності КЕ від номера циклу (рис. 1б). Різке зменшення питомої ємності сірки в електролітах із концентраціями LiTFSI 0,1 м. ч. і 0,25 м. ч. збігається зі значним провалом КЕ. За концентрації 0,33 м. ч. зменшення КЕ починається з 15–16 циклу, а у випадку електроліту з концентрацією солі 0,4 м. ч. залишається на рівні 92–94% упродовж усього циклування.

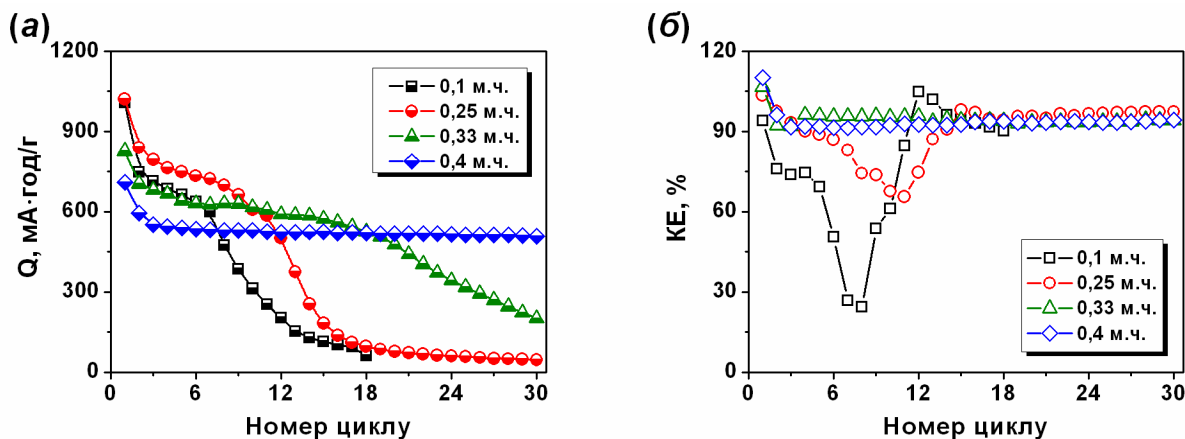


Рис. 1. – Залежності питомої розрядної ємності (а) та кулонівської ефективності (б) від номера циклу для сірчаного електрода зі вмістом сірки 50% при циклуванні в соль-сольватних електролітах LiTFSI – TEGDME з різною концентрацією солі. Густина струму розряду/заряду – 0,1 мА/см².

Fig. 1. – Dependencies of specific discharge capacity (a) and coulombic efficiency (b) on cycle number for sulfur electrode with a sulfur content of 50% during cycling in salt-solvate electrolytes LiTFSI – TEGDME with different salt concentration. The discharge/charge current density is 0.1 mA/cm².

Аналіз представлених результатів показує, що основна причина зниження питомої ємності є наслідком утворення розчинних полісульфідів та їхньої міграції до електроліту з подальшою взаємодією з літійовим анодом, що призводить до виникнення процесу, відомого в літературі як «човниковий ефект» [42–44]. Результатом такого процесу є втрата сірки та підвищення опору комірки. Таким чином, позитивна дія соль-сольватних електролітів із надвисокою концентрацією LiTFSI полягає в

пригніченні прояву «човникового ефекту» через обмеження кількості несольватованого розчинника в електроліті. Це сприяє збереженню сірки в складі катода і забезпечує стабільну питому ємність при циклуванні. Водночас збільшення концентрації сірки в складі електрода з 50% до 70% негативно позначається на питомій ємності та її залежності від густини струму в результаті прискореного насичення електрода нерозчинними полісульфідами літію Li_2S_2 та Li_2S .

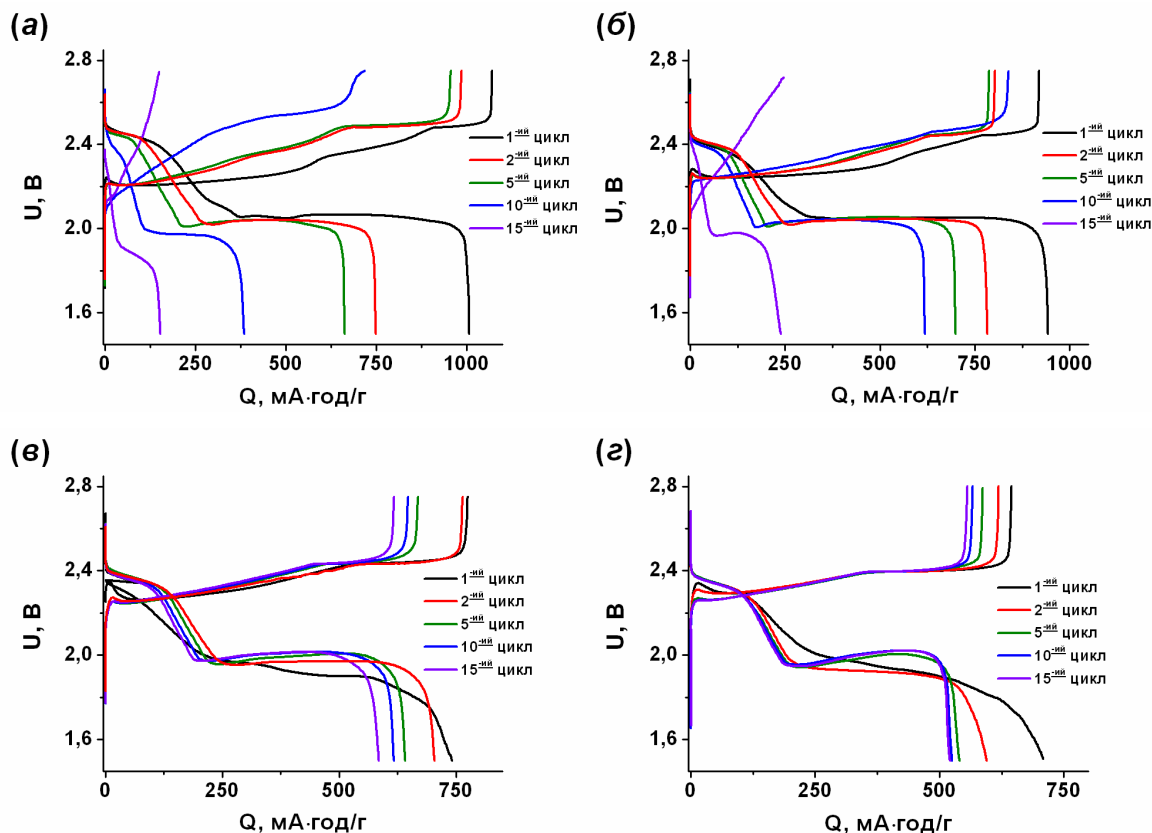


Рис. 2. – Розряд/зарядні криві сірчаного електрода в соль-сольватних електролітах LiTFSI – TEGDME з різною концентрацією солі: а) 0,1 м. ч.; б) 0,25 м. ч.; в) 0,33 м. ч.; г) 0,4 м. ч. Катодна маса 1 – 50% сірки. Густина струму розряду/заряду – 0,1 mA/cm^2 .

Fig. 2. – Discharge/charge curves of sulfur electrode in salt-solvate electrolytes LiTFSI – TEGDME with different salt concentration: а) 0.1 m.f.; б) 0.25 m.f.; в) 0.33 m.f.; г) 0.4 m.f. Cathode mass 1 – 50% of sulfur. Discharge/charge current density – 0.1 mA/cm^2 .

Типові криві розряду/заряду літій-сірчаних комірок, отримані в сіль-сольватних електролітах, мають два плато на розрядній і зарядній гілках (рис. 2).

Співвідношення між ємністю першої високовольтної ділянки та другої – низьковольтної, є дещо нижчим за теоретичне співвідношення відповідно до балансу розчинних та нерозчинних полісульфідів (1:3), що пов'язано з пасивацією катода малорозчинними полісульфідами літію та низькою електропровідністю електроліту. В електролітах із концентрацією LiTFSI 0,1 м. ч. та 0,25 м. ч. (рис. 2 а та рис. 2 б) питома ємність постійно зменшується, а перша ділянка за розрядної напруги 2,1 В, яка відповідає утворенню полісульфідів Li_2S_8 та L_2S_6 , майже зникає. При збільшенні концентрації солі LiTFSI до 0,33 м. ч. (рис. 2 в) питомі характеристики при циклуванні покращуються, а за концентрації солі 0,4 м. ч. (рис. 2 г) зменшення ємності спостерігають тільки на перших трьох-чотирьох циклах. Далі питома ємність та характер кривих розряду/заряду при циклуванні залишаються стабільними. Отримані результати дозволяють вважати, що сіль-сольватний електроліт складу 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME є найбільш ефективним з точки зору забезпечення стабільності питомої ємності при циклуванні. Тому саме електроліт цього складу було використано при визначенні впливу деяких технологічних параметрів сірчаних електродів, які є важливими з точки зору питомої ємності та її залежності від густини струму та номера циклу.

Фракційний склад сірки та її концентрація в складі електрода впливають на макроструктуру електрода (розмір та об'єм пор) та електричний контакт між сіркою

та електропровідною добавкою. Це є важливим, враховуючи низьку провідність сірки та продуктів її розряду, що додатково ускладнюється значною зміною об'єму електрода в умовах розряду/заряду. Для оптимізації складу електрода ми провели низьку експериментів, пов'язаних із визначенням концентраційного та фракційного впливу сірки на її ємнісні характеристики, в тому числі за підвищеної густини струму.

Для визначення залежності питомої ємності ($Q_{\text{пит}}$) від фракційного складу сірки було використано катода з різною фракцією сірки ($\delta_s \leq 150$ мкм; $\delta_s \leq 80$ мкм; $\delta_s \leq 40$ мкм). На рис. 3 та рис. 4 представлено залежності зміни $Q_{\text{пит}}$ при циклуванні сталою густиною струму (0,1 мА/см²) та швидкісні характеристики сірчаних електродів із різним концентраційним та фракційним складом сірки. За концентрації сірки 50% та сталої густини струму (рис. 3 а-в) зміна фракційного складу сірки з $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм призводить до збільшення питомої ємності, яка на 10 циклі складає 529 мА·год/г, 560 мА·год/г та 653 мА·год/г, відповідно, для фракцій сірки $\delta_s \leq 150$ мкм, $\delta_s \leq 80$ мкм та $\delta_s \leq 40$ мкм. Представлені результати показують, що зменшення розміру частинок із $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм сприяє збільшенню питомої ємності та підвищує її стабільність, особливо при використанні 70% сірки у складі електрода. Отримані дані свідчать про важливість оптимізації структури електродів для забезпечення їхніх ємнісних і кінетичних характеристик при використанні сіль-сольвату 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME.

Електроди з концентрацією сірки 70% мали значно меншу питому ємність, яка за густини струму 0,1 мА/см² на 10 циклі

становила для фракцій $\delta_s \leq 150$ мкм, $\delta_s \leq 80$ мкм та $\delta_s \leq 40$ мкм, відповідно, 165 мА·год/г, 405 мА·год/г та 345 мА·год/г (рис. 4 а-в). Таким чином, зменшення розміру частинок сірки зі $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм в електродах із концентрацією сірки 50% сприяє зростанню $Q_{\text{пит}}$ орієнтовно на 20%. При збільшенні концентрації сірки з 50% до 70% за тих же умов циклування ємність зменшується на 71%, 27% та 52%, відповідно, для фракцій $\delta_s \leq 150$ мкм, $\delta_s \leq 80$ мкм та $\delta_s \leq 40$ мкм. Порівняння втрат ємності у разі зміни фракційного складу сірки та її концентрації показує, що пито-

ма ємність у сіль-сольватних електролітах є більш чутливою до зміни концентрації сірки, ніж до розміру її частинок. Залежності питомої ємності сірки від густини струму для електродів із різним фракційним складом та вмістом сірки 50%, які представлено на рис. 3 г, демонструють позитивний вплив зменшення розміру частинок із $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм на величину $Q_{\text{пит}}$ зі збільшенням густини струму. Перевагою електродів, виготовлених із фракції сірки $\delta_s \leq 80$ мкм, є повернення питомої ємності при зменшенні густини струму з 0,4 мА/см² до 0,1 мА/см².

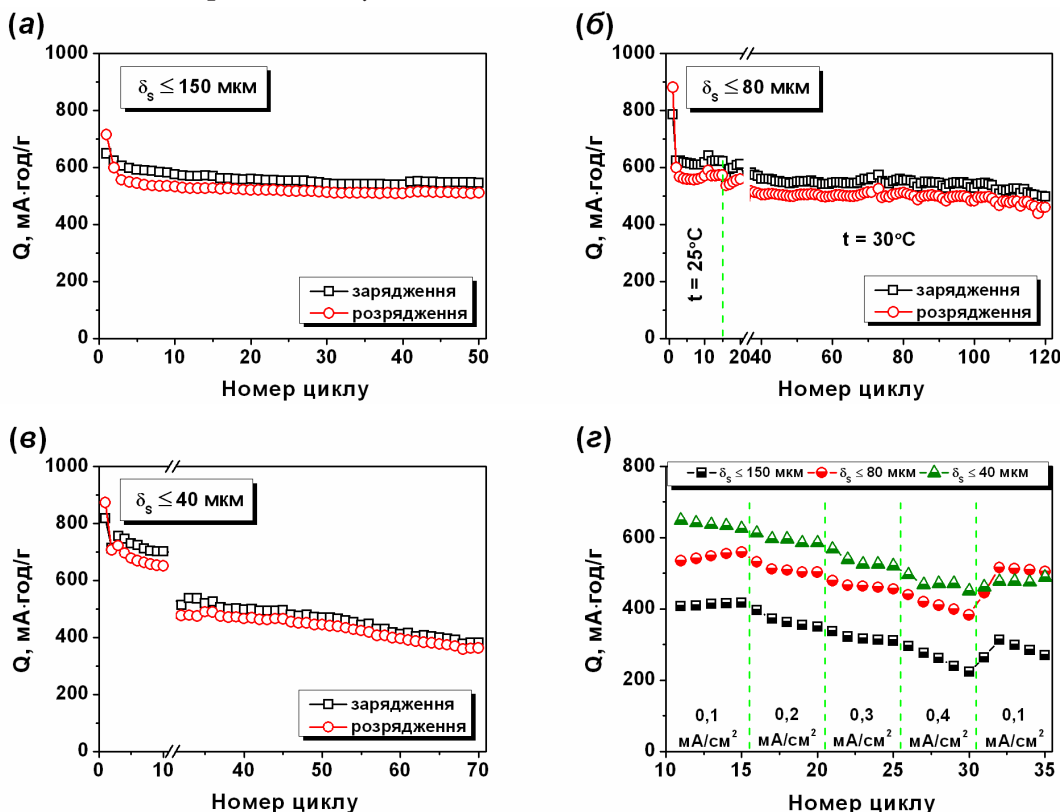


Рис. 3. – Залежності питомої ємності від номера циклу при сталій густині струму циклування (а-в) та швидкісні характеристики (г) сірчаних електродів із вмістом сірки 50% (катодна маса 1) із різним фракційним складом сірки. Електроліт: 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME.

Fig. 3. – Dependencies of specific capacity on cycle number at constant cycling current density (a-в) and rate characteristics (г) of electrodes with sulfur content of 50% (cathode mass 1) with different sulfur fractional composition. Electrolyte: 0.4 m.f. LiTFSI – TEGDME.

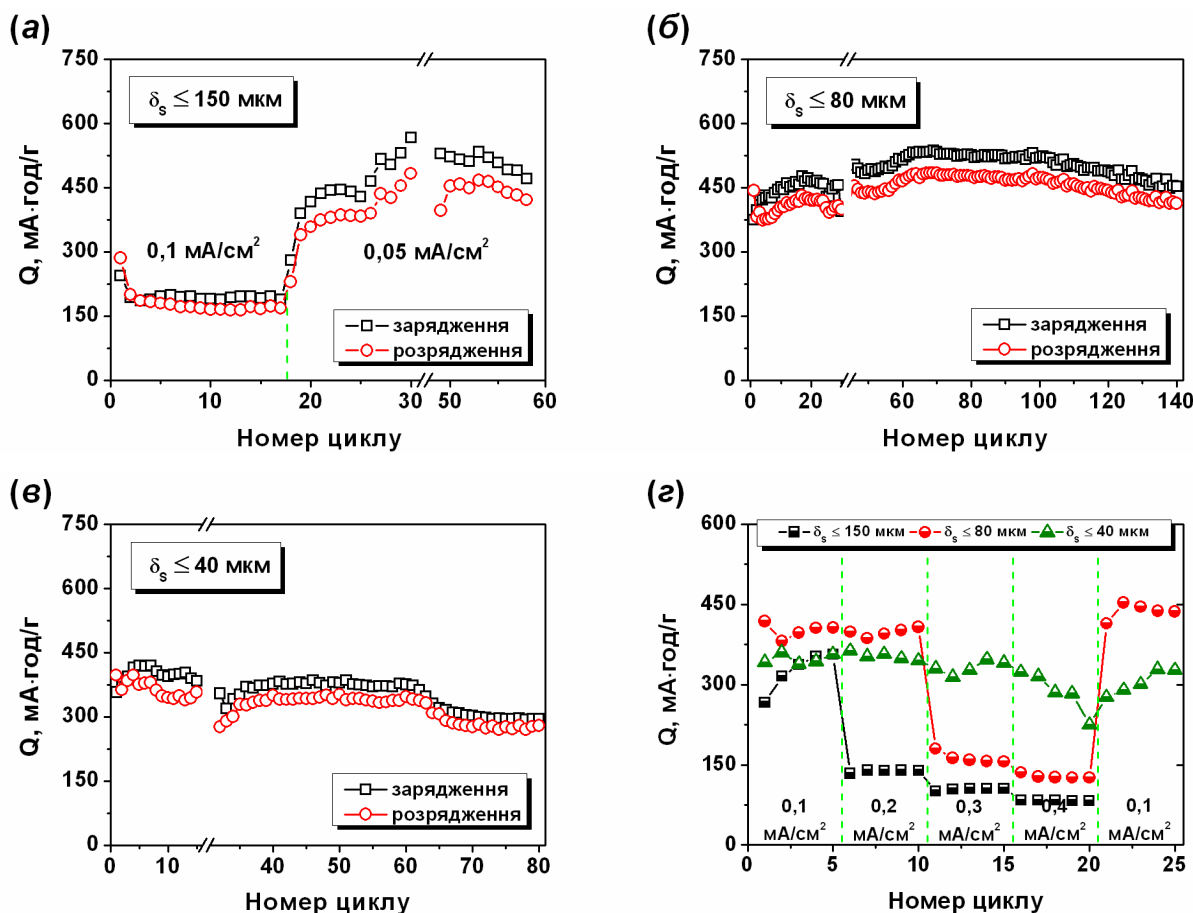


Рис. 4. – Залежності питомої ємності від номера циклу при сталій густині струму циклування (а-в) та швидкісні характеристики (г) сірчанних електродів із вмістом сірки 70% (катодна маса 2) з різним фракційним складом сірки. Електроліт: 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME.

Fig. 4. – Dependencies of specific capacity on cycle number at constant cycling current density (a-в) and rate characteristics (г) of sulfur electrodes with sulfur content of 70% (cathode mass 2) with different sulfur fractional composition. Electrolyte: 0.4 m.f. LiTFSI – TEGDME.

Аналогічні залежності спостерігаємо і для електродів із концентрацією сірки 70% (рис. 4 г).

Криві розрядження/зарядження електродів із різним фракційним та концентраційним складом сірки наведено на рис. 5. Вони показують, що причина зменшення питомої ємності при циклуванні в основному полягає у зникненні ділянки за роз-

рядної напруги 2,4 В, яка відповідає утворенню малорозчинних полісульфідів Li_2S_2 і Li_2S . За густини струму 0,1 mA/cm² (рис. 5 а) залежно від фракційного складу сірки співвідношення першої та другої ділянок розрядної кривої складають 1:2,25 для фракції $\delta_s \leq 150$ мкм та 1:2,28 для фракції $\delta_s \leq 80$ мкм. За густини струму 0,4 mA/cm² (рис. 5 б) це співвідношення суттєво

зменшується і, відповідно, становить 1:1,5 та 1:2,2. При концентрації сірки 70% спостерігаємо не тільки зменшення питомої ємності, але й зміну в характері кривих розряду/заряду, які за кінцевої напруги 1,5 В та густини струму 0,1 мА/см² обмежуються тільки однією ділянкою, що відповідає утворенню розчинних полісульфідів. Більш високі питомі характеристики було

отримано при використанні катодної суміші, що складається з елементарної сірки з розмірами частинок $\delta_s \leq 80$ мкм та концентрацією сірки 50%. При такому складі на кривих розряду/заряду в діапазоні напруги 1,5÷2,8 В зберігаються обидві ділянки розрядної кривої, що залишаються стабільними при циклуванні.

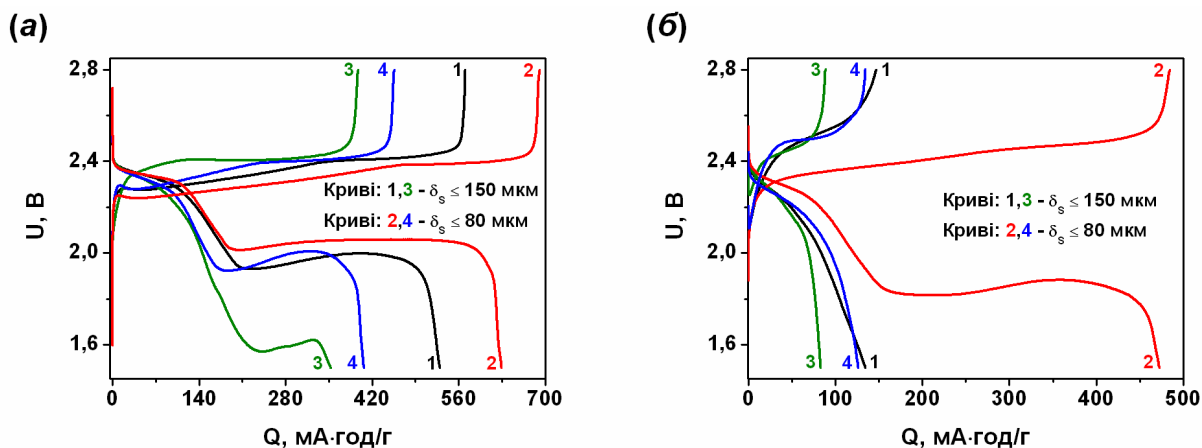


Рис. 5. – Криві розрядження/зарядження сірчаних електродів із різним концентраційним та фракційним складом при густині струму: а) 0,1 мА/см²; б) 0,4 мА/см². Криві 1, 2 – катодна маса 1 (S – 50%); криві 3, 4 – катодна маса 2 (S – 70%). Електроліт: 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME. 1, 3 – $t = 25^\circ\text{C}$; 2, 4 – $t = 30^\circ\text{C}$.

Fig. 5. – Discharge/charge curves of sulfur electrodes with different concentration and fractional composition at current density: а) 0.1 mA/cm²; б) 0.4 mA/cm². Curves 1, 2 – cathode mass 1 (S – 50%); curves 3, 4 – cathode mass 2 (S – 70%). Electrolyte: 0.4 m.f. LiTFSI – TEGDME. 1, 3 – $t = 25^\circ\text{C}$; 2, 4 – $t = 30^\circ\text{C}$.

Отримані результати можна пояснити з огляду на характер спектрів імпедансу, отриманих для комірок із різним концентраційним та фракційним складом сірки у діапазоні частот від 50 кГц до 0,1 Гц (рис. 6). Спектри імпедансу для всіх досліджуваних комірок є подібними та характерними для літій-сірчаних систем [45]. Вони складаються з напівкола, що знаходиться в області високих частот і визначає процес перенесення заряду в твердо-електроліт-

ній плівці (ТЕП), сформований на поверхні електрода, та лінійної ділянки в низькочастотній області, що відповідає дифузії іонів літію в електроді. Опір, пов'язаний з розчином електроліту, і опір перенесення заряду в ТЕП позначено на рис. 6 як R_e і R_{ct} відповідно. Аналіз показує, що величини R_e на всіх спектрах майже не відрізняються, що свідчить про відносно стабільну іонну провідність, яка переважно залежить від електропровідності електроліту в міжелек-

тродному просторі та сепараторі. Величина R_{ct} залежить від концентраційного та фракційного складу сірки. Меншу величину опору напівкола комірок із фракцією сірки $\delta_s \leq 150$ мкм, як у випадку з 50%, так і 70%, можна пояснити з огляду на загальну величину активної поверхні сірки, що зумовлює, відповідно, її більш активну взаємодію з електролітом. За великого розміру частинок сірки $\delta_s \leq 150$ мкм поверхня є меншою, ніж у разі частинок із розміром $\delta_s \leq 80$ мкм. Тому пасивація частинок більших розмірів відбувається за більш низької концентрації полісульфідів, які утворюють твердо-електролітну плівку (ТЕП) на її поверхні, ніж у разі частинок із меншими розмірами. При

збільшенні концентрації сірки вплив розміру її частинок на величину опору напівкола зберігається. Більш високий опір комірок з 70% порівняно з 50%-концентрацією сірки пояснюється зменшенням кількості електропровідної домішки. Зменшення розміру фракції сірки зі $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 80$ мкм, як і збільшення її вмісту в електроді з 50% до 70%, призводить до збільшення напівкола, що відповідає опору ТЕП (рис. 6 а та рис. 6 б). Це пояснюється збільшенням активної поверхні сірки і, відповідно, її більш активної взаємодії з електролітом, що призводить до збільшення концентрації полісульфідів на поверхні розділення фаз.

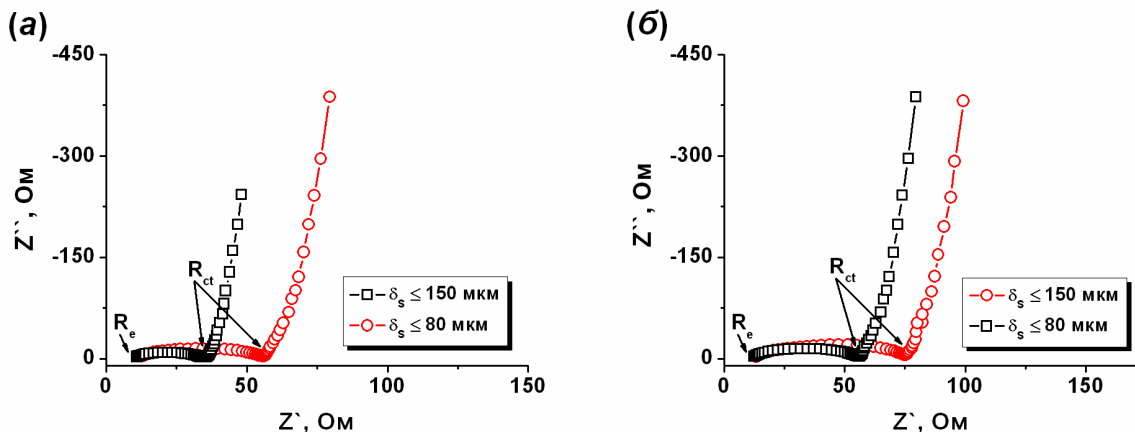


Рис. 6. – Спектри імпедансу Li-S комірок після складання: а) за концентрації сірки – 50%; б) за концентрації сірки – 70%

Fig. 6. – Impedance spectra of Li-S cells after assembly: а) for sulfur concentration – 50%; б) for sulfur concentration – 70%.

Відомо, що літій-сірчані системи мають значний рівень саморозряду (втрата ємності за рахунок самовільних хімічних та електрохімічних процесів). Цей недолік є однією з причин їхнього обмеженого практичного використання. При цьому втрачена при зберіганні питома ємність може бути або відновленою на наступних

циклах, або залишатися низькою і не повертатися до попередньої величини. Щоб визначити вплив складу електрода на величину саморозряду при зберіганні комірок, ми використали таку методику. Комірки, попередньо заряджені густиною струму $0,1 \text{ mA/cm}^2$ до напруги 2,8 В, зберігали за температури 25–30 °С упродовж 820 годин

(~34 діб). Після зберігання комірки були розряджені до напруги 1,5 В. Порівняння питомої розрядної ємності сірки до та після зберігання показало, що залишкова питома ємність електроду зі вмістом сірки 50% складала 60,9% ємності до зберігання, а електрода зі вмістом сірки 70% – 48,2% (рис. 7). Але незважаючи на різницю за величиною втраченої ємності, обидва типи електродів практично повністю відновлюють свою попередню питому ємність після продовження циклування.

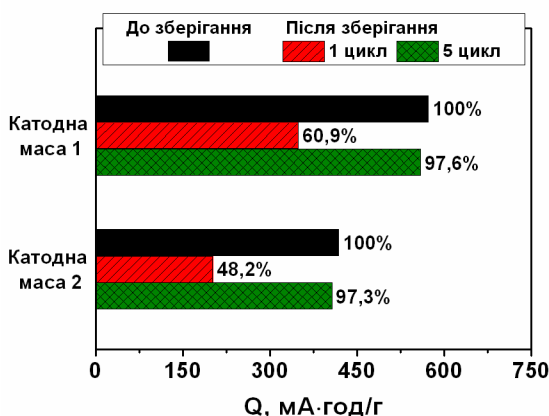


Рис. 7. – Вплив складу сірчаного електрода на саморозряд ($\delta_s \leq 80$ мкм). Електроліт: 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME. Густина струму розряду/заряду – 0,1 мА/см²

Fig. 7. – The influence of the composition of the sulfur electrode on self-discharge ($\delta_s \leq 80$ μm). Electrolyte: 0.4 m.f. LiTFSI – TEGDME. The discharge/charge current density is 0.1 mA/cm².

ВИСНОВКИ. Досліджено вплив технологічних параметрів сірчаного електрода, а саме розміру частинок сірки, її вмісту у катоді та складу сіль-сольватного електроліту LiTFSI – TEGDME на питомі характеристики літій-сірчаних комірок при гальваностатичному циклуванні. Встановлено, що концентрація солі в складі сіль-сольватного

електроліту визначає питомі характеристики сірки та впливає на її стабільність при циклуванні. В електроліті з концентрацією літєвої солі 0,4 м. ч. забезпечено найбільш стабільну питому ємність та високу кулонівську ефективність процесу розряду/заряду Li-S комірок при циклуванні.

Встановлено вплив фракційного складу сірки та її концентрації на величину питомої ємності літій-сірчаних комірок залежно від густини струму. Показано, що зменшення розміру частинок сірки з $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм сприяє збільшенню питомої ємності Li-S комірок приблизно на 20% та позитивно впливає на їхню стабільність при циклуванні.

Визначено, що збільшення концентрації сірки в складі катода з 50% до 70% призводить до суттєвого зменшення питомої ємності в результаті прискореної пасивації електрода важкорозчинними полісульфідами літію.

Показано, що в сіль-сольватних електролітах досягають високого рівня збереження питомої ємності в умовах довготривалого 820-годинного зберігання зарядженого сірчаного катода за температури ~30 °С. За вмісту сірки 50% та 70% у складі катода з фракційним складом $\delta_s \leq 80$ мкм повернення питомої ємності складає понад 97%.



ПОДЯКА. Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Стратегія підбору оптимального розчинника для створення високо-енергоємних джерел струму на основі електрохімічних систем лужний метал – сірка». Державний реєстраційний номер роботи – 0120U000159.

SPECIFIC CHARACTERISTICS OF SULFUR ELECTRODES IN SALT-SOLVATE ELECTROLYTES

**N.I. Globa*, V.A. Sirosh,
Yu.V. Shmatok, S.O. Kirillov**

*Joint Department of Electrochemical Energy
Systems of the NAS of Ukraine,
38 A Vernadsky Ave., 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: gnl-n@ukr.net

The influence of the technological parameters of the positive electrode and the composition of the salt-solvate electrolyte LiTFSI – TEGDME on the specific characteristics of sulfur electrodes during galvanostatic cycling in lithium-sulfur cells was studied. The dependences of the change in specific capacity on the cathode composition, the charge-discharge current density, and the preservation of the charged state were discussed.

It was found that the concentration of salt in salt-solvate electrolyte determines the specific characteristics of sulfur and affects its stability during cycling. It was determined that the most stable specific capacity and high Coulombic efficiency of the discharge/charge process of lithium-sulfur cells under long-term cycling conditions were ensured at lithium salt concentration of 0.4 molar fractions (m.f.) in the salt-solvate electrolyte.

The positive effect of reducing the size of sulfur particles and optimizing its concentration and the composition of conductive additives in the cathode on the specific characteristics of sulfur-containing electrodes during cycling was shown. It was determined that reducing the size of sulfur particles from $\delta_s \leq 150 \mu\text{m}$

to $\delta_s \leq 40 \mu\text{m}$ contributes to an increase in the specific capacity of lithium-sulfur cells by approximately 20% and had a positive effect on their stability during cycling.

It was established that increasing the concentration of sulfur in the cathode from 50% to 70% by mass leads to a significant decreased in the specific capacity of lithium-sulfur cells as a result of accelerated passivation of the electrode by poorly soluble lithium polysulfides.

It was shown that in salt-solvate electrolytes a high level of retention of specific capacity was achieved under the conditions of long-term storage of a charged sulfur cathode at the temperature of $\sim 30^\circ\text{C}$. With a sulfur content of 50% and 70% by mass in the composition of the cathode with a fractional composition of $\delta_s \leq 80 \mu\text{m}$, the return of the specific capacity was over 97%.

Keywords: salt-solvate, aprotic solvent, polysulfides, electrical conductivity, lithium-sulfur battery.

ЛІТЕРАТУРА

1. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg C., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Petranikova M., Porcher W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, 2020. **479**. P. 228708.
2. Neumann J., Petranikova M., Meeus M., Gammarra J. D., Younesi R., Winter M., Nowak S. Recycling of lithium-ion batteries – Current state of the art, circular economy, and next generation recycling. *Advanced Energy Materials*, 2022. **12** (17). P. 2102917.
3. He J., Manthiram A. A review on the status and challenges of electrocatalysts in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 2019. **20**. P. 55–70.

4. Chen Y., Gao X., Su D., Wang C., Wang G. Accelerating redox kinetics of lithium-sulfur batteries. *Trends in Chemistry*, 2020. **2** (11). P. 1020–1033.
5. Zhao M., Li B. Q., Zhang X. Q., Huang J. Q., Zhang Q. A perspective toward practical lithium-sulfur batteries. *ACS Central Science*, 2020. **6** (7). P. 1095–1104.
6. Hou L. P., Zhang X. Q., Li B. Q., Zhang Q. Challenges and promises of lithium metal anode by soluble polysulfides in practical lithium-sulfur batteries. *Materials Today*, 2021. **45**. P. 62–76.
7. Pang Q., Liang X., Kwok C. Y., Nazar L. F. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nature Energy*, 2016. **1** (9). P. 1–11.
8. Jin B., Li Y., Qian J., Zhan X., Zhang Q. Environmentally friendly binders for lithium-sulfur batteries. *ChemElectroChem*, 2020. **7** (20). P. 4158–4176.
9. Han X., Cai J., Wang X., Liu Y., Zhou H., Meng X. Understanding effects of conductive additives in lithium-sulfur batteries. *Materials Today Communications*, 2021. **26**. P. 101934.
10. Pope M. A., Aksay I. A. Structural design of cathodes for Li-S batteries. *Advanced Energy Materials*, 2015. **5** (16). P. 1500124.
11. Guo Q., Zheng Z. Rational design of binders for stable Li-S and Na-S batteries. *Advanced Functional Materials*, 2020. **30** (6). P. 1907931.
12. Liu Y. T., Liu S., Li G. R., Gao X. P. Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials*, 2021. **33** (8). P. 2003955.
13. Liang J., Sun Z. H., Li F., Cheng H. M. Carbon materials for Li-S batteries: Functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*, 2016. **2**. P. 76–106.
14. Wang X., Qian Y., Wang L., Yang H., Li H., Zhao Y., Liu T. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with high compatibility in both ether and carbonate electrolytes for ultrastable lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 2019. **29** (39). P. 1902929.
15. Wu F., Chu F., Ferrero G. A., Sevilla M., Fuertes A. B., Borodin O., Yu Y., Yushin G. Boosting high-performance in lithium-sulfur batteries via dilute electrolyte. *Nano Letters*, 2020. **20** (7). P. 5391–5399.
16. Lin Y., Huang S., Zhong L., Wang S., Han D., Ren S., Xiao M., Meng Y. Organic liquid electrolytes in Li-S batteries: actualities and perspectives. *Energy Storage Materials*, 2021. **34**. P. 128–147.
17. Liu T., Li H., Yue J., Feng J., Mao M., Zhu X., Hu Y. S., Li H., Huang X., Chen L., Suo L. Ultra-light electrolyte for high-energy lithium-sulfur pouch cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. **60** (32). P. 17547–17555.
18. Weller C., Pampel J., Dörfler S., Althues H., Kaskel S. Polysulfide shuttle suppression by electrolytes with low-density for high-energy lithium-sulfur batteries. *Energy Technology*, 2019. **7** (12). P. 1900625.
19. Потапенко О. В., Крамаренко О. А., Присяжний В. Д. Сольватні електроліти для літєвих джерел струму. *Вісник Львівського університету. Серія: Хімія*, 2002. **42** (2). С. 146–148.
20. Sirenko V. I., Potapenko A. V., Prisiazhnyi V. D. Cost-effective and ecologically safe electrolyte for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2008. **175** (1). P. 581–585.
21. Глоба Н. И., Присяжний В. Д., Потапенко А. В., Диамант В. А. Электрохимическое поведение катода $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ в электролитах на основе сольватов линейный эфир – литиевая соль. *Украинский химический журнал*, 2010. **76** (6). С. 101–104.
22. Глоба Н. И., Потапенко А. В., Присяжний В. Д., Лесничая Т. В., Кириллов С. А. Электрохимическое поведение наноразмерного TiO_2 в соль-сольватных электролитах. *Украинский химический журнал*, 2010. **76** (10). С. 101–105.
23. Tretyakov D. O., Prisiazhnyi V. D., Gafurov M. M., Rabadanov K. S., Kirillov S. A. Formation of contact ion pairs and solvation of Li^+ ion in sulfones: Phase diagrams, conductiv-

- ity, Raman spectra, and dynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010. **55** (5). P. 1958–1964.
24. Globa N. I., Prisyazhnyi V. D., Potapenko A. V. Electrochemical characteristics of LiMn_2O_4 in electrolytes based on tetraethylene glycol dimethyl ether – LiBOB mixtures. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014. **50**. P. 33–37.
25. Globa N. I., Sirosh V. A., Prisyazhnyi V. D. Galvanostatic characteristics of FeS_2 in salt-solvate lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide and linear ether electrolytes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014. **50**. P. 356–363.
26. Kirillov S. A., Gafurov M. M., Gorobets M. I., Ataev M. B. Raman study of ion pairing in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*, 2014. **199**. P. 167–174.
27. Gorobets M. I., Ataev M. B., Gafurov M. M., Kirillov S. A. Raman study of solvation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*, 2015. **205**. P. 98–109.
28. Kirillov S. A., Gorobets M. I., Tretyakov D. O., Ataev M. B., Gafurov M. M. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*, 2015. **205**. P. 78–84.
29. Gorobets M. I., Ataev M. B., Gafurov M. M., Kirillov S. A. Speciation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, and dimethyl carbonate from Raman data: a minireview. *Journal of Spectroscopy*, 2016. **2016**. P. 1–12.
30. Globa N. I., Sirosh V. A., Kirillov S. A. Enhancing of electrochemical characteristics of Li-S system by means of optimization of sulfur electrode and electrolyte composition. *ECS Transactions*, 2020. **99** (1). P. 169–175.
31. Henderson W. A., McKenna F., Khan M. A., Brooks N. R., Young V. G., Frech R. Glyme – lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and glyme – lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide phase behavior and solvate structures. *Chemistry of Materials*, 2005. **17** (9). P. 2284–2289.
32. Tamura T., Yoshida K., Hachida T., Tsuchiya M., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. Physicochemical properties of glyme – Li salt complexes as a new family of room-temperature ionic liquids. *Chemistry Letters*, 2010. **39** (7). P. 753–755.
33. Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Tsuzuki S., Seki S., Dokko K., Watanabe M. Oxidative-stability enhancement and charge transport mechanism in glyme – lithium salt equimolar complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133** (33). P. 13121–13129.
34. Pappenfus T. M., Henderson W. A., Owens B. B., Mann K. R., Smyrl W. H. Complexes of lithium imide salts with tetraglyme and their polyelectrolyte composite materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004. **151** (2). P. A209–A215.
35. Henderson W. A. Glyme – lithium salt phase behavior. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110** (26). P. 13177–13183.
36. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J. W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M. Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013. **160** (8). P. A1304–A1310.
37. Zhang C., Yamazaki A., Murai J., Park J. W., Mandai T., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. Chelate effects in glyme/lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide solvate ionic liquids, part 2: importance of solvate-structure stability for electrolytes of lithium batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118** (31). P. 17362–17373.
38. Wang H., Sunahiro S., Matsui M., Zhang P., Takeda Y., Yamamoto O., Imanishi N. A solvate ionic liquid as the anolyte for aqueous

- rechargeable Li-O₂ batteries. *ChemElectroChem*, 2015. **2** (8). P. 1144–1151.
39. Seki S., Serizawa N., Takei K., Umebayashi Y., Tsuzuki S., Watanabe M. Long-cycle-life lithium-sulfur batteries with lithium solvate ionic liquids. *Electrochemistry*, 2017. **85** (10). P. 680–682.
 40. Xu Y., Jiang X., Liu Z., Chen Z., Zhang S., Zhang Y. Solvate ionic liquid-based ionogels for lithium metal batteries over a wide temperature range. *Journal of Power Sources*, 2022. **546**. P. 231952.
 41. Suo L., Hu Y. S., Li H., Armand M., Chen L. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications*, 2013. **4** (1). P. 1–9.
 42. Wang Y., Huang X., Zhang S., Hou Y. Sulfur hosts against the shuttle effect. *Small Methods*, 2018. **2** (6). P. 1700345.
 43. Ren W., Ma W., Zhang S., Tang B. Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 2019. **23**. P. 707–732.
 44. Long X., Zhu S. K., Song Y., Zheng M., Shi B., Shao J. J. Engineering the interface between separators and cathodes to suppress polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries. *New Carbon Materials*, 2022. **37** (3). P. 527–543.
 45. Першина К. Д., Сірош В. А., Глоба Н. І. Спектри електрохімічного імпедансу системи літій – сірка – біс(трифторметан)сульфонід літію: моделювання й аналіз температурної залежності. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*, 2016. (5). С. 116–126.
 2. Neumann J., Petranikova M., Meeus M., Gammarra J. D., Younesi R., Winter M., Nowak S. Recycling of lithium-ion batteries – Current state of the art, circular economy, and next generation recycling. *Advanced Energy Materials*. 2022. **12** (17): 2102917.
 3. He J., Manthiram A. A review on the status and challenges of electrocatalysts in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*. 2019. **20**: 55–70.
 4. Chen Y., Gao X., Su D., Wang C., Wang G. Accelerating redox kinetics of lithium-sulfur batteries. *Trends in Chemistry*. 2020. **2** (11): 1020–1033.
 5. Zhao M., Li B. Q., Zhang X. Q., Huang J. Q., Zhang Q. A perspective toward practical lithium-sulfur batteries. *ACS Central Science*. 2020. **6** (7): 1095–1104.
 6. Hou L. P., Zhang X. Q., Li B. Q., Zhang Q. Challenges and promises of lithium metal anode by soluble polysulfides in practical lithium-sulfur batteries. *Materials Today*. 2021. **45**: 62–76.
 7. Pang Q., Liang X., Kwok C. Y., Nazar L. F. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nature Energy*. 2016. **1** (9): 1–11.
 8. Jin B., Li Y., Qian J., Zhan X., Zhang Q. Environmentally friendly binders for lithium-sulfur batteries. *ChemElectroChem*. 2020. **7** (20): 4158–4176.
 9. Han X., Cai J., Wang X., Liu Y., Zhou H., Meng X. Understanding effects of conductive additives in lithium-sulfur batteries. *Materials Today Communications*. 2021. **26**: 101934.
 10. Pope M. A., Aksay I. A. Structural design of cathodes for Li-S batteries. *Advanced Energy Materials*. 2015. **5** (16): 1500124.
 11. Guo Q., Zheng Z. Rational design of binders for stable Li-S and Na-S batteries. *Advanced Functional Materials*. 2020. **30** (6): 1907931.
 12. Liu Y. T., Liu S., Li G. R., Gao X. P. Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials*. 2021. **33** (8): 2003955.
 13. Liang J., Sun Z. H., Li F., Cheng H. M. Carbon

REFERENCES

1. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg C., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Petranikova M., Porcher W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*. 2020. **479**: 228708.

- materials for Li-S batteries: Functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*. 2016. **2**: 76–106.
14. Wang X., Qian Y., Wang L., Yang H., Li H., Zhao Y., Liu T. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with high compatibility in both ether and carbonate electrolytes for ultrastable lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*. 2019. **29** (39): 1902929.
 15. Wu F., Chu F., Ferrero G. A., Sevilla M., Fuertes A. B., Borodin O., Yu Y., Yushin G. Boosting high-performance in lithium-sulfur batteries via dilute electrolyte. *Nano Letters*. 2020. **20** (7): 5391–5399.
 16. Lin Y., Huang S., Zhong L., Wang S., Han D., Ren S., Xiao M., Meng Y. Organic liquid electrolytes in Li-S batteries: actualities and perspectives. *Energy Storage Materials*. 2021. **34**: 128–147.
 17. Liu T., Li H., Yue J., Feng J., Mao M., Zhu X., Hu Y. S., Li H., Huang X., Chen L., Suo L. Ultra-light electrolyte for high-energy lithium-sulfur pouch cells. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021. **60** (32): 17547–17555.
 18. Weller C., Pampel J., Dörfler S., Althues H., Kaskel S. Polysulfide shuttle suppression by electrolytes with low-density for high-energy lithium-sulfur batteries. *Energy Technology*. 2019. **7** (12): 1900625.
 19. Potapenko O. V., Kramarenko O. A., Prysazhnyj V. D. Solvate electrolytes for lithium current sources. *Visnyk of the Lviv University. Series: Chemistry*. 2002. **42** (2): 146–148 (in Ukrainian).
 20. Sirenko V. I., Potapenko A. V., Prisiazhnyi V. D. Cost-effective and ecologically safe electrolyte for lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 2008. **175** (1): 581–585.
 21. Globa N. I., Prisiazhnyi V. D., Potapenko A. V., Diamant, V. A. Jelektrohimicheskoe povedenie katoda $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ v jelektrolitah na osnove sol'vatov linejnyj jefir – litievaja sol'. *Ukrainskij Himicheskij Zhurnal*. 2010. **76** (6): 101–104 (in Russian).
 22. Globa N. I., Potapenko A. V., Prisiazhnyi V. D., Lesnichaja T. V., Kirillov S. A. Jelektrohimicheskoe povedenie nanorazmernogo TiO_2 v sol'-sol'vatnyh jelektrolitah. *Ukrainskij Himicheskij Zhurnal*. 2010. **76** (10): 101–105 (in Russian).
 23. Tretyakov D. O., Prisiazhnyi V. D., Gafurov M. M., Rabadanov K. S., Kirillov S. A. Formation of contact ion pairs and solvation of Li^+ ion in sulfones: Phase diagrams, conductivity, Raman spectra, and dynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2010. **55** (5): 1958–1964.
 24. Globa N. I., Prisiazhnyi V. D., Potapenko A. V. Electrochemical characteristics of LiMn_2O_4 in electrolytes based on tetraethylene glycol dimethyl ether – LiBOB mixtures. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. **50**: 33–37.
 25. Globa N. I., Sirosh V. A., Prisiazhnyi V. D. Galvanostatic characteristics of FeS_2 in salt-solvate lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide and linear ether electrolytes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. **50**: 356–363.
 26. Kirillov S. A., Gafurov M. M., Gorobets M. I., Ataev M. B. Raman study of ion pairing in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*. 2014. **199**: 167–174.
 27. Gorobets M. I., Ataev M. B., Gafurov M. M., Kirillov S. A. Raman study of solvation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. **205**: 98–109.
 28. Kirillov S. A., Gorobets M. I., Tretyakov D. O., Ataev M. B., Gafurov M. M. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. **205**: 78–84.
 29. Gorobets M. I., Ataev M. B., Gafurov M. M., Kirillov S. A. Speciation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene

- carbonate, and dimethyl carbonate from Raman data: a minireview. *Journal of Spectroscopy*. 2016. **2016**: 1–12.
30. Globa N. I., Sirosh V. A., Kirillov S. A. Enhancing of electrochemical characteristics of Li-S system by means of optimization of sulfur electrode and electrolyte composition. *ECS Transactions*. 2020. **99** (1): 169–175.
31. Henderson W. A., McKenna F., Khan M. A., Brooks N. R., Young V. G., Frech R. Glyme – lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and glyme – lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide phase behavior and solvate structures. *Chemistry of Materials*. 2005. **17** (9): 2284–2289.
32. Tamura T., Yoshida K., Hachida T., Tsuchiya M., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. Physicochemical properties of glyme – Li salt complexes as a new family of room-temperature ionic liquids. *Chemistry Letters*. 2010. **39** (7): 753–755.
33. Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Tsuzuki S., Seki S., Dokko K., Watanabe M. Oxidative-stability enhancement and charge transport mechanism in glyme – lithium salt equimolar complexes. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. **133** (33): 13121–13129.
34. Pappenfus T. M., Henderson W. A., Owens B. B., Mann K. R., Smyrl W. H. Complexes of lithium imide salts with tetraglyme and their polyelectrolyte composite materials. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004. **151** (2): A209–A215.
35. Henderson W. A. Glyme – lithium salt phase behavior. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. **110** (26): 13177–13183.
36. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J. W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M. Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013. **160** (8): A1304–A1310.
37. Zhang C., Yamazaki A., Murai J., Park J. W., Mandai T., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. Chelate effects in glyme/lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide solvate ionic liquids, part 2: importance of solvate-structure stability for electrolytes of lithium batteries. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014. **118** (31): 17362–17373.
38. Wang H., Sunahiro S., Matsui M., Zhang P., Takeda Y., Yamamoto O., Imanishi N. A solvate ionic liquid as the anolyte for aqueous rechargeable Li-O₂ batteries. *ChemElectroChem*. 2015. **2** (8): 1144–1151.
39. Seki S., Serizawa N., Takei K., Umebayashi Y., Tsuzuki S., Watanabe M. Long-cycle-life lithium-sulfur batteries with lithium solvate ionic liquids. *Electrochemistry*. 2017. **85** (10): 680–682.
40. Xu Y., Jiang X., Liu Z., Chen Z., Zhang S., Zhang Y. Solvate ionic liquid-based ionogels for lithium metal batteries over a wide temperature range. *Journal of Power Sources*. 2022. **546**: 231952.
41. Suo L., Hu Y. S., Li H., Armand M., Chen L. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications*. 2013. **4** (1): 1–9.
42. Wang Y., Huang X., Zhang S., Hou Y. Sulfur hosts against the shuttle effect. *Small Methods*. 2018. **2** (6): 1700345.
43. Ren W., Ma W., Zhang S., Tang B. Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*. 2019. **23**: 707–732.
44. Long X., Zhu S. K., Song Y., Zheng M., Shi B., Shao J. J. Engineering the interface between separators and cathodes to suppress polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries. *New Carbon Materials*. 2022. **37** (3): 527–543.
45. Pershina K. D., Sirosh V. A., Globa N. I. Сpektry elektrokhimichnoho impedansu systemy litii–sirka–bis(trifortmetan)sulfonimid litiiu: modeliuvannya y analiz temperaturnoi zalezhnosti. *Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Politechnic Institute"*. 2016. (5): 116–126 (in Ukrainian).

Стаття надійшла 31.03.2023

СИНТЕЗ АНІЛІДУ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ (III), В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Л. Я. Штейнберг

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

Каталіз сполуками фосфору Р(III) (трихлористий фосфор і фосфориста кислота) при ацилюванні аніліну 3-окси-2-нафтойною кислотою в різних середовищах (толуол, октан, хлорбензол, *пара*-ксилол, *орто*-ксилол, *орто*-хлортолуол, мезитілен, *н*.-декан, псевдокумол, *орто*-дихлорбензол, суміші *орто*-ксилолу з нітробензолом) при кипінні та інтенсивному відгоні води призводить до отримання аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти. Наявність у складі розчинника ДМФА інгібує каталіз.

Зі збільшенням температури реакції в інтервалі від 111 (толуол) до 170 °С (псевдокумол) спостерігаємо монотонне зростання початкової швидкості утворення цільового продукту. При цьому залежність логарифму швидкості від температури підпорядковується рівнянню Арреніуса, а енергія активації E_a становить 66.2 кДж/моль. Із цієї залежності випадають більш висококиплячі *н*.-декан (175 °С) та *орто*-дихлорбензол (180 °С), у яких початкова швидкість утворення аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти, порівняно з такою для псевдокумолу (170 °С), знижується. Останнє може бути пов'язане з розкладанням або окисленням каталізатора за такої високої температури з переходом Р(III) в Р(V), що не має каталітичної активності.

Взаємодія аніліну з 3-окси-2-нафтойною кислотою протікає як низка послідовних і паралельних реакцій, в яких, крім аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти, утворюються як домішки 3-аніліно-2-нафтойна кислота та її анілід.

Найбільш прийнятними розчинниками є *орто*-ксилол та *орто*-хлортолуол із температурами кипіння 146 і 156 °С, в яких досягнуто вихід цільового продукту до 98%. Нижче 146 °С реакція протікає з відносно низькою швидкістю, вище 156 °С – кількість домішок істотно зростає, переважно симбатно зростає температура реакції, а максимальний вихід аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти знижується. Це вимагає додаткового очищення цільового продукту, значно ускладнюючи технологічний процес.

Додавання 10–20% об'ємних нітробензолу до *орто*-ксилолу призводить до підвищення виходу аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти в 1.25–1.42 рази в інтервалі температур 146–148 °С при підвищенні полярності розчинника (ϵ), відповідно, від 2.3 до 7.64. Це може бути пов'язано зі збільшенням кількості мономерів каталізатора і/або 3-окси-2-нафтойної кислоти та аніліну в масі і швидкості відділення води.

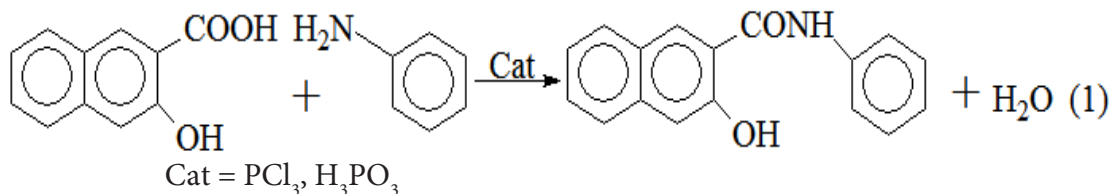
Ключові слова: трихлористий фосфор, фосфориста кислота, 3-окси-2-нафтойна кислота, анілід 3-окси-2-нафтойної кислоти, анілін, розчинники, каталіз.

ВСТУП. Ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти (ОНК) широко використовують в азоїдному фарбуванні, у виробництві органічних пігментів [1], як медичні препарати [2] і пестициди [3, 4].

Раніше розроблено новий метод синтезу аніліду ОНК її реакцією з аніліном в

орто-ксилолі у присутності каталітичних кількостей (2% мольн. від ОНК) сполук тривалентного фосфору P(III) та кремнію Si(IV) [5, 6].

Мета цієї роботи – вивчення каталізу P (III) у реакції ОНК з аніліном у різних середовищах.



ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Анілін, ОНК, *орто*-ксилол, трихлористий фосфор, фосфористу кислоту, толуол, хлорбензол, *орто*-хлортолуол, *н*-декан, ДМФА, *пара*-ксилол, нітробензол (НБ), мезитілен, октан, псевдокумол, *орто*-дихлорбензол очищували і використовували як у роботах [6, 7].

Отримання аніліду ОНК. Реакцію проводили в колбі, з мішалкою з регульованим числом оборотів, термометром у масі, з насадкою Діна – Старка діаметром 3 см у розширеній частині, заповненою розчинником (толуол, октан, *орто*-ксилол, *пара*-ксилол, мезитілен, *н*-декан або псевдокумол); зворотним холодильником, який приєднували до вакуумної лінії.

У колбу завантажували 15.57 г (180.0 ммоль) аніліну, 30.08 г (160.0 ммоль) ОНК, 200 см³ розчинника, включали слабкий вакуум (для унеможливлення втрат розчинника через ущільнення мішалки), мішалку, нагрівали масу до 45–55 °С до повного розчинення ОНК, додавали 3.2 ммоль каталізатора (PCl₃ застосовували у вигляді 20%-ного розчину в розчиннику), швидко нагрівали масу до кипіння, відзначаючи її

рівень у колбі (за ним відстежували відсутність втрат розчинника через ущільнення), витримували певний час, інтенсивно відганяючи азеотроп вода – розчинник для зсуву рівноваги у бік продуктів реакції.

При використанні як розчинника *орто*-хлортолуолу хлорбензолу або *орто*-дихлорбензолу, що мають щільність більше ніж у води, виключали зі схеми насадку Діна – Старка, зворотний холодильник замінювали на прямий, постійно відганяючи через нього азеотроп вода – розчинник у приймач, приєднаний до вакуумної лінії, і додаючи нову порцію розчинника в колбу через краплинну скляну лійку. Також надходили під час роботи з сумішами *орто*-ксилолу з НБ та ДМФА. При цьому в колбу постійно підливали *орто*-ксилол.

Потім масу охолоджували до 30–40 °С, відганяли під вакуумом розчинник і анілін, що не прореагував, промивали осад 100 см³ розчину соляної кислоти, 200 см³ води, 200 см³ содового розчину, 100 см³ води, відфільтровували. Осад на фільтрі промивали 100 см³ етилового спирту, сушили залишок за 120 °С, зважували отриманий анілід 3-окси-2-нафтойної кислоти. Спиртовий

фільтрат випаровували насухо, сушили за 100 °С, зважували отриманий анілід 3-аніліно-2-нафтоїної кислоти.

З об'єднаного водно-содового фільтрату дрібним підкисленням соляною кислотою виділяли: до рН=6.5–7.0 – 3-аніліно-2-нафтоїну кислоту; до рН=1.0 – ОНК, що не прореагувала, промивали їх водою, сушили за 105–110 °С і зважували. Точність вимірів становила $\pm 1.0\%$ абсол.

Ідентифікацію отриманих продуктів контролювали методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), ІЧ- та ПМР-спектроскопії, елементним аналізом, по т. пл., порівнюючи з літературними даними.

Синтез речовин-свідків для ТШХ (2-аніліно-3-нафтоїна кислота, анілід 2-аніліно-3-нафтоїної кислоти, фенонафтакридон) виробляли з ОНК за методиками, описаними в [8, 9].

Кінетичні вимірювання проводили у приладі, зазначеному вище, але без засто- сування мішалки та вакуумування колби. Завантаження складали 1.56 г (18.0 ммоль) аніліну, 3.01 г (16.0 ммоль) ОНК, 20 см³ роз- чинника, 0.026 г (0.32 ммоль) Н₃РО₃. Після закінчення амідування масову частку ОНК та її аніліду визначали за методиками по- тенціометричного неводного титрування, описаними у роботах [5, 10].

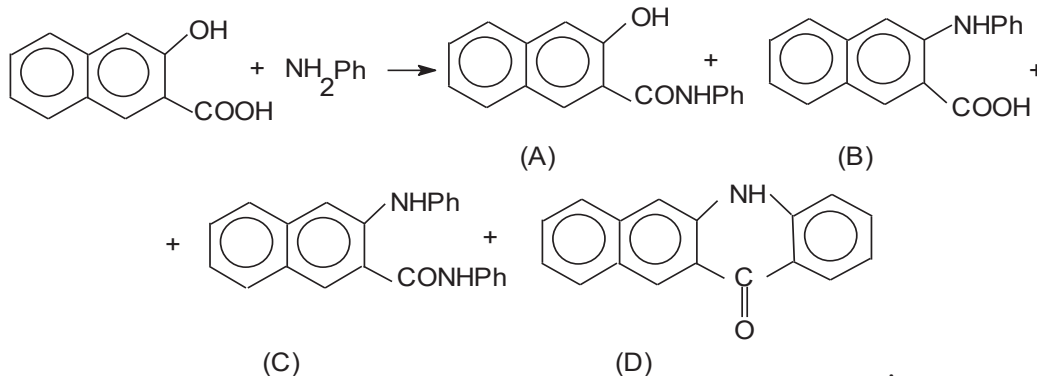
Спектри ЯМР¹H реєстрували на спектрометрі Varian MR-400 (400 МГц) у дейте-

рованому ДМСО 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 «Кофлер НМК».

Аналіз реакційних сумішей окремих виділених продуктів методом ТШХ проводили з використанням пластин, покритих силікагелем 60 F254 (Merck). Різні плями візуалізували за допомогою УФ-лампи (254 нм), у низці випадків – із наступним 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).

Для досліджень обрали низку розчинників, які переважно використовують у синтезі ариламідів ОНК за присутності конденсуючих агентів (толуол, хлорбензол, *орто*-хлортолуол, *орто*-дихлорбензол, НБ та інші [3, 4, 11–13]); при цьому реагуючі речовини застосовували у відносно великих, «промислових» концентраціях.

Зазначено, що до складу аніліду ОНК можуть входити ОНК, що не прореагувала, смоли [11]. Відомо [14], що при синтезі ариламідів ОНК у цільових продуктах є низка домішок. Крім аніліду ОНК (**A**) це можуть бути 2-аніліно-3-нафтоїна кислота (**B**), анілід 2-аніліно-3-нафтоїної кислоти (**C**), фенафтакридон (**D**):



Ідентифікувати індивідуальні домішки у чистому вигляді важко. Як правило, їх виділяють у вигляді окремих фракцій та ідентифікують методами ТШХ, за т. пл. та визначенням вмісту азоту [14].

Враховуючи це, попередньо було синтезовано **A**, продукти, **B**, **C** і **D**. Після перекристалізації з етанолу вони мали характерні т. пл., % азоту, ТШХ. Надалі їх застосовували при аналізі реакційних мас після проведення реакції (1) (продукт, т. пл., °С, літературне джерело): **A**, 246–248, [15]; **B**, 235–237, [8]; **C**, 157 [8]; **D**, 304–305, [16].

Реакція (1) протікає в індивідуальних розчинниках та їхніх сумішах, наприклад, *орто*-ксилол – НБ (табл.1, оп. 12, 13), що відрізняються – у табл.1 полярністю, температурою кипіння і розчинюючою здатністю до **A**. Ефективними каталізаторами є H_3PO_3 і PCl_3 .

Водночас суміш *орто*-ксилолу з ДМФА мало підходить для отримання **A** (табл.1,

оп. 14, 15) з урахуванням його низького виходу та відносно великої кількості домішок.

У роботі [19] щодо взаємодії аніліну (2 ммол) із бензойною кислотою (3 ммол) за присутності триметилфосфіту (3 ммол) показано, що синтез бензаніліду успішно проходить у різних середовищах за винятком ДМФА. Автори причину такого інгібування бачать у протіканні реакції Вільсмейєра (як за взаємодії ДМФА з трихлористим фосфором), що призводить до утворення неактивних при амідуванні продуктів, які містять фосфор (автори в подальшому припускають вивчити ці продукти). Не виключено, що подібним чином ДМФА інгібує каталітичний синтез **A**.

До температури 146 °С при проведенні амідування в толуолі, октані, хлорбензолі, *пара*-ксилолі, *орто*-ксилолі (табл. оп.1–10) **A** є єдиним продуктом реакції. Крім нього виділено тільки ОНК, що не прореагувала, з т. пл. 219–221 °С (221–223 °С [20]).

Таблиця 1

Каталітичне ацилювання аніліну ОНК у різних середовищах

Table 1.

Catalytic acylation of aniline by ONA in different environments.

№ оп.	Умови реакції ^в				Продукти реакції			
	Розчинник	t, °C	τ , ч	ϵ^d , T °C	A, %	ОНК, %	B, %	C, %
1	толуол	111	10	2.19,	27	72	0	0
2	толуол		10	110 °C	31	68	0	0
			40		98	0	0	0
3	октан	127	5	1.82,	25	74	0	0
4	октан		5	110 °C	33	65	0	0
			25		98 ^г	0	0	0
5	хлорбензол	133	5	4.14,	30	69	0	0
6	хлорбензол		5	132 °C	35	64	0	0
			25		98 ^г	0	0	0

Таблиця 1
Table 1.

№ оп.	Умови реакції ^а				Продукти реакції			
	Розчинник	t, °C	τ, ч	ε ^б , T °C	A, %	ОНК, %	B, %	C, %
7	<i>пара</i> -ксилол	140	5	2.1,	38	61	0	0
8	<i>пара</i> -ксилол		5	130 °C	46.5	52	0	0
9	<i>орто</i> -ксилол	146	20		98 ^г	1.0	0	0
10	<i>орто</i> -ксилол		5		46	53	0	0
11	<i>орто</i> -ксилол ^а		5		60	38	0	0
12	<i>орто</i> -ксилол : НБ 9:1	147	12	2.3, 130 °C	98 ^г	1	0	0
13	<i>орто</i> -ксилол : НБ 4:1	148	5		45	46	3	4
14	<i>орто</i> -ксилол : ДМФА 9:1	145	5	4.97, 130 °C	75	21	1	1
15	<i>орто</i> -ксилол : ДМФА 4 : 1	146	3	7.64, 130 °C	50	44.5	2	1.5
16	<i>орто</i> -хлортолуол	156	5		95	2	1	1
17	<i>орто</i> -хлортолуол ^а		5	4.37, 130 °C	12	78.5	4	3.5
18	<i>орто</i> -хлортолуол	146	5	6.44, 130 °C	6	75	7	10
19	<i>орто</i> -хлортолуол		5		86	11	0.5	0.5
20	<i>орто</i> -хлортолуол ^а	156	5	4.05, 85 °C	85	6	3	5
21	<i>орто</i> -хлортолуол		3		56.3	37.7	0.4	0.4
22	<i>орто</i> -хлортолуол	165	7		95.3 ^г	1.7	0.4	0.7
23	мезитілен		3		90	3	3	3
24	мезитілен	165	2	2.28, 25 °C	53	41	2	2
25	мезитілен		4		90 ^г	1.5	3	4
26	псевдокумол	170	1		43	48	3	4
27	псевдокумол		1	2.42, 25 °C	56.3	34.7	3	4
28	<i>н</i> .-декан	175	2		87 ^г	1	3	8
29	<i>н</i> .-декан		5	1.81, 150 °C	71	2.2	5	20.8
30	<i>н</i> .-декан	180	1.25		33	60	3.5	1.5
31	<i>орто</i> -дихлорбензол		5		83 ^г	0.3	0.5	15.2
32	<i>орто</i> -дихлорбензол	180	4	9.93, 25 °C	75	3.0	1.3	6.7
33	<i>орто</i> -дихлорбензол		1.5		55	41	1.0	1.0
34	<i>орто</i> -дихлорбензол		3		96 ^г	0	0	3

Примітки. ^аРеакцію проводили без перемішування. ^бДані за значеннями діелектричної проникності ε за певної температури (T) взяті з [17]; для бінарних сумішей *орто*-ксилолу з НБ та ДМФА є пораховано як адитивну величину, виходячи з об'ємних часток кожного компонента [18], зазначених у табл. ^вОп.1, 3, 5, 7, 9, 11, 16, 17, 19, 21, 23, 25 – Cat = PCl₃; оп. 2, 4, 6, 8, 10, 12–15, 18, 20, 22, 24, 26 – Cat = H₃PO₃. ^гМаксимально досягнуто вихід А.

При ацилюванні аніліну ОНК при більш високій температурі (табл.1, оп.11-13, 16-24) крім **A** з реакційної маси виділені **B** і **C**, ідентифіковані по ТШХ, т. пл. та елементному аналізу на азот (продукт, т. пл., % N): **B**, 222-235, 4.8-5.2; **C**, 142-154, 8.1-8.28. Продукт **D**, згідно ТШХ, у масі не виявлено.

Можна відзначити високу якість синтезованого **A** при проведенні реакції в розчинниках від толуолу до *орто*-хлортолуолу (табл. оп.1-10, 16): отримано світло-бежевий, майже білий цільовий продукт з т. пл. 248-250 °С, без додаткового промивання спиртом, і в ньому фактично не виявлено домішки.

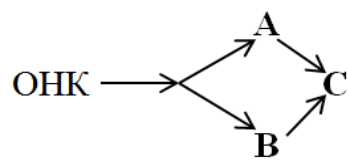
За відсутності перемішування продукти **B** і **C** виходять навіть в *орто*-ксилолі, а в *орто*-хлортолуолі їхня кількість збільшується (табл.1, оп.11, 17). Якість **A** при цьому є гіршою. Спочатку продукт виходить жовтий із т. пл. = 243-245 °С. При цьому високої якості можна досягти лише його промиванням етанолом.

На прикладі реакції (1) в *орто*-ксилолі встановлено, що перемішування впливає не тільки на якість **A**, а й на його вихід. За дуже високої швидкості обертання мішалки (понад 40 об/хв) спостерігаємо інтенсивне закипання реакційної маси. При цьому відбувається «захливання» насадки Діна – Старка, вода не встигає виділятися в ній з азеотропу *орто*-ксилол – вода, і утворення **A** припиняється. Тому надалі всі досліді проводили за швидкості обертання мішалки не більше 30 об/хв, візуально спостерігаючи за рівномірністю відділення води в насадці Діна – Старка. Окремими дослідями показано, що за виходом **A** можна стежити як за виділенням його з реакційної маси, так і за накопиченням води в насадці.

У більшості розчинників після ступеня перетворення понад 40-50% спостерігаємо випадання в осад **A**, який без перемішування осідає щільним шаром на дно і на стінки колби. Оскільки температура теплоносія в лазні становила, наприклад, при проведенні реакції в *орто*-ксилолі, 159 °С, то не виключено, що при цьому інтенсивно протікають побічні реакції утворення **B** і **C** у пристінному шарі реакційної маси, що має вищу температуру, ніж 146 °С.

Реакція по оксигрупі нафталінового кільця відома, наприклад, при араминуванні 2-нафтолу аніліном у синтезі 2-(*N*-феніл) нафтиламіну [21], де як каталізатор виступають різні сполуки три- і п'ятивалентного фосфору.

Вочевидь, за взаємодії ОНК з аніліном є можливим перебіг низки послідовних і паралельних реакцій, як некаталітичних, так і таких, що каталізуються PCl_3 і H_3PO_3 :



Це питання потребує окремого вивчення. Для оцінки впливу температури у процесі (1) досліджували кінетику. Зазначимо, що остання досить складна для вивчення: різний вплив перемішування, інтенсивність відгону води [10], випадання осаду **A**, перебіг послідовних та паралельних реакцій, можливі втрати розчинника через ущільнення мішалки, «старіння» каталізаторів у часі [6]. Тому для оцінки початкової швидкості отримання **A** використовували такі прийоми та припущення:

1. Кінетику вивчали для реакції (1) за присутності H_3PO_3 , оскільки з прикладу

ацилювання аніліну бензойною кислотою за присутності PCl_3 [22] показано початкове швидке утворення бензаніліду через стадію отримання бензоїлхлориду, швидкість якого значно вища за швидкість каталітичного амідування.

2. Окремі кінетичні досліді проводили з меншими завантаженнями за відносно малий час протікання реакції, унеможливаючи випадання осаду, перемішування та можливі втрати розчинника через ущільнення мішалки.

3. Фосфористу кислоту використовували не більше одного тижня, домагаючись сталості її каталітичної активності, не допускаючи «старіння», як у роботі [6].

4. Оскільки полярність розчинників відрізняється мало, то їх вважали одним розчинником за різних температур, як для вивчених нами раніше реакцій бензойної кислоти з аніліном і паранітробензойної кислоти з паранітроаніліном, що каталізуються полібутоксититанатами (РВТ) [7, 23].

5. На прикладі реакції (1), проведеної в низці розчинників, показано (рис.1), що кінетичні криві проходять через початок координат, як і для раніше вивченого ацилювання аніліну бензойною кислотою за присутності H_3PO_3 рис.1 [24], і прямолінійні до ступеня перетворення 50–60%.

6. Як видно з табл.1, для всіх розчинників за відносно невеликого часу протікання реакції кількість продуктів **В** і **С** є малою (наприклад, при взаємодії 5 г **А** з 2 г аніліну за присутності 2% мольн. PCl_3 в *орто*-ксилолі протягом 6 год. без перемішування утворюється **С** із виходом лише 1.8%). Вважаємо умовно, що при цьому утворюється лише **А**.

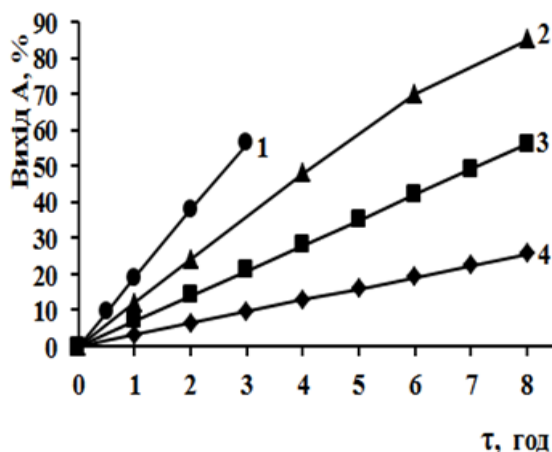


Рис. 1. Залежність виходу **А** від часу τ , год. Cat – H_3PO_3 , розчинник: 1 – *орто*-хлортолуол; 2 – *орто*-ксилол; 3 – хлорбензол; 4 – толуол

Fig. 1. Dependence of yield **A** on time τ , h. Cat – H_3PO_3 , solvent: 1 – *ortho*-chlorotoluene; 2 – *ortho*-xylene; 3 – chlorobenzene; 4 – toluene.

Оскільки початкова ділянка кінетичної кривої є прямолінійною, то значення початкових швидкостей накопичення **А** в різних середовищах розраховували як середні W_0 (моль·л⁻¹·год⁻¹) за формулою [25]:

$$W_0 = (c_0 \cdot a) / (100 \cdot \tau),$$

де c_0 – початкова концентрація ОНК (моль·л⁻¹),

a – вихід **А** (%),

τ – час реакції (год).

На рис. 2 (крива **Е**) представлено залежність логарифму W_0 як відносної величини від зворотної температури (відносні початкові швидкості розраховували відносно початкової швидкості реакції серед рис. 2 киплячого толуолу за даними табл.1).

Як видно з рис. 2, крива **Е**, залежність $\ln W_{\text{відн.}}$ від величини зворотної температури є лінійною в інтервалі температур 110–170°C (точки 3–10), підпорядковується

рівнянню Арреніуса [25] та її добре описано регресійним рівнянням (коефіцієнт кореляції 0.96) $\ln W_{\text{відн.}} = 20.573 - 7.962 \cdot (1/T_{\text{кип.}})$.

Виходячи з нього, у табл. 2 наведено E_a (пораховано енергію активації) для синтезу А за присутності H_3PO_3 .

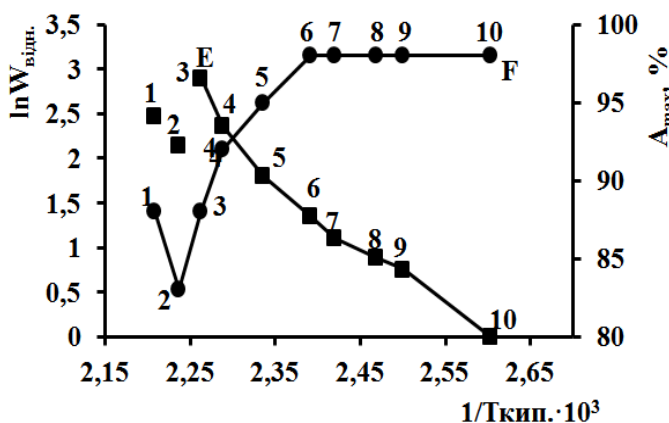


Рис. 2. Залежність логарифму відносної початкової швидкості отримання А ($\ln W_{\text{відн.}}$, крива Е) та максимального виходу А (A_{max} , крива F) від величини зворотної температури $1/T_{\text{кип.}} \cdot 10^3$. Розчинник: 1 – орто-дихлорбензол; 2 – н.-декан; 3 – псевдокумол; 4 – мезитілен; 5 – орто-хлортолуол; 6 – орто-ксилол; 7 – пара-ксилол; 8 – хлорбензол; 9 – октан; 10 – толуол

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the relative initial rate of obtaining A ($\ln W_{\text{rel.}}$, curve E) and the maximum yield of A (A_{max} , curve F) on the value of the return temperature $1/T_{\text{boil.}} \cdot 10^3$. Solvent: 1 – ortho-dichlorobenzene; 2 – n.-decane; 3 – pseudo-cumene; 4 – mesitylene; 5 – ortho-chlorotoluene; 6 – ortho-xylene; 7 – para-xylene; 8 – chlorobenzene; 9 – octane; 10 – toluene.

Таблиця 2

Значення енергії активації E_a у синтезі аніліду ОНК та бензаніліду

Table 2.

The value of activation energy E_a in the synthesis of ONA anilide and benzanilide.

Реакція утворення аріламідів	Cat	E_a , кДж/моль	Література
ОНК+анілін	H_3PO_3	66.2	
Бензойна кислота+анілін	PBT	55	[7]
	–	83	[26]

Для порівняння там само показано значення E_a для синтезу бензаніліду у некаталітичній реакції та у вивченому нами раніше при каталізі PBT.

Як видно з табл. 2, значення E_a у досліджуваній реакції вище, ніж для синтезу бензаніліду, що каталізується PBT, але нижче, ніж для некаталітичної реакції бен-

зойної кислоти з аніліном.

З отриманої прямолінійної залежності (рис. 2, крива Е) випадають точки № 1, 2 для синтезу А в н.-декані та орто-дихлорбензолі. Відомо [27], що за підвищених температур у повітряній атмосфері може протікати розкладання фосфористої кислоти:



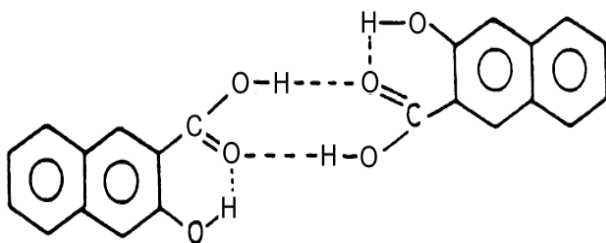
або її пряме окиснення до фосфорної кислоти, тоді як остання не каталізує утворення **A** у досліджуваній реакції (1) [6].

У роботі [28] нами виявлено окиснення киснем повітря більш основних, ніж анілін, заміщених анілінів у киплячому *орто*-ксилолі під час проведення їхнього ацилювання бензойною кислотою. У киплячих за 175 і 180 °С *н*-декані та *орто*-дихлорбензолі не виключено окиснення самого аніліну. Відомо [29], що при цьому продуктами його перетворень можуть бути сполуки, що містять нітро-, азокси-, нітрозогрупи, здатні окислювати P(III) до P(V) [30].

Прямолінійність залежностей на рис.1 до ступеня перетворення 50–60% формально свідчить про нульовий порядок перебігу реакції за реагентами [31]. Висока початкова концентрація ОНК (0.8 мол/л) та аніліну (0.9 мол/л) може призводити до того, що в реакційній масі останні існують переважно у вигляді різних гомо- і гетероасоціатів.

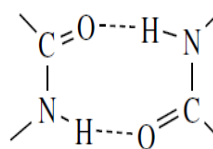
Для аніліну, розчиненого в неполярних розчинниках, відомі три-, тетрамери та гомоасоціати вищого порядку при концентрації на рівні 1.0 і більше мол/л, у тому числі і структури, до складу яких входить вода [32].

ОНК у малополярному толуолі знаходиться переважно у вигляді димера вже за концентрації 10^{-5} мол/л [33]:



За більш високих концентрацій, наприклад, бензойна кислота та інші карбонові кислоти, утворюють тримери, тетрамери і навіть зворотні міцели, які також здатні приєднувати молекули води [34].

Відома асоціація анілідів різних карбонових кислот з утворенням ланок, що мають пов'язані карбонільні та NH-групи [32]:



ОНК, аналогічно іншим карбоновим кислотам, здатна утворювати з аніліном іонні пари, Н-комплекси [35].

Загалом, у такій складній системі гомо- та гетероасоціатів не виключено мінімальну постійну концентрацію мономерів ОНК та аніліну, які взаємодіють із каталізатором, що й призводить до утворення аніліду ОНК.

Причому вода в таких асоціатах може міцно утримуватися в масі і її видалення лімітує швидкість утворення кінцевого продукту.

Подібні закономірності виявлено при взаємодії бензойної кислоти з бензиламіном, що каталізується похідними борної кислоти та протікає у толуолі або фторбензолі, що містять вологу [36]. Вивчення кінетики утворення *N*-бензиламіду бензойної кислоти показало нульовий порядок цієї реакції протягом 20 і більше годин, що можна пояснити лімітуючим впливом видалення води з киплячої маси на швидкість реакції.

Цікаво відзначити, що додавання 10–20% об'ємних НБ до *орто*-ксилолу призводить до підвищення виходу **A** в 1.25–1.42 рази в інтервалі температур 146–148 °С при підвищенні полярності розчинника (ϵ), відповідно, від 2.3 до 7.64 (табл.1, оп.10, 12, 13).

У більш полярній системі (табл.1, оп. 13) краще розчиняється **A**, менше утворюється різних асоціатів, може швидше відокремлюватися вода і протікати реакція (1).

Зростання W_0 за вищої полярності розчинника можна пов'язати з процесами асоціації/дисоціації каталізатора за наявності активності тільки його мономера. Відомо про вплив подібної дисоціації на каталіз фосфоровмісними кислотами та іншими сполуками фосфору в синтезі ариламідів карбонових кислот реакціями ароматичних амінів із галогенангідрідами та ангідридами карбонових кислот [37, 38], де відмічено каталітичну активність тільки у фосфоровмісних мономерів, але не у їхніх димерів.

Із практичного погляду цікавим є досягнення максимально можливого виходу $A_{\max}$. Для оцінки його змін, виходячи з даних табл. 1, побудовано залежність $A_{\max}$ від температури реакції (рис. 2, крива F).

Як видно з цієї кривої, вище 156° С температуру реакційної маси піднімати нецільно, оскільки при цьому, поряд зі збільшенням W_0 , спостерігаємо утворення у дедалі більшій кількості побічних продуктів **B** і **C**, що призводить загалом до зниження виходу **A** та погіршення його якості.

ВИСНОВКИ. Таким чином, анілід ОНК успішно утворюється за присутності каталізаторів (трихлористого фосфору та фосфористої кислоти) у різних малополярних середовищах. Найбільш прийнятними розчинниками є *орто*-ксілол та *орто*-хлортолуол з температурами кипіння 146 та 156 °С. Нижче 146 °С реакція протікає з відносно низькою швидкістю, вище 156 °С поряд з анілідом ОНК утворюється багато домішок. Це вимагає додаткового очищення цільового продукту, значно ускладнюючи технологічний процес.



Автор статті 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).

SYNTHESIS OF 3-HYDROXY-2-NAPHTHOIC ACID ANILIDE CATALYZED BY PHOSPHORUS (III) COMPOUNDS IN VARIOUS MEDIA

L. Ya. Shteinberg

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

Catalysis with phosphorus P(III) compounds (phosphorus trichloride and phosphorous acid) in the acylation of aniline with 3-hydroxy-2-naphthoic acid in various media (toluene, octane, chlorobenzene, *para*-xylene, *ortho*-xylene, *ortho*-chlorotoluene, mesitylene, pseudocumene, *n*-decan, *ortho*-dichlorobenzene, mixtures of *ortho*-xylene with nitrobenzene) upon boiling and vigorous distillation of water leads to the formation of 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide. With an increase in the reaction temperature in the range from 111 (toluene) to 170 °C (pseudocumene), a monotonous increase in the initial rate of formation of the target product is observed. In this case, the temperature dependence of the logarithm of the velocity obeys the

Arrhenius equation, and the activation energy E_a is 66.2 kJ/mol.

Higher-boiling *n*.-decane (175 °C) and *ortho*-dichlorobenzene (180 °C) fall out of this dependence, in which the initial rate of formation of anilide 3-hydroxy-2-naphthoic acid, compared with that for pseudocumene (170 °C), decreases. The latter may be due to the decomposition or oxidation of the catalyst at such a high temperature with the transition of P(III) to P(V), which does not have catalytic activity.

The interaction of aniline with 3-hydroxyl-2-naphthoic acid proceeds as a series of sequential and parallel reactions in which, in addition to 3-hydroxyl-2-naphthoic acid anilide, 3-aniline-2-naphthoic acid and its anilide are formed as impurities.

The most acceptable solvents are *ortho*-xylene and *ortho*-chlorotoluene with boiling points of 146 and 156°C, in which the yield of the target product is up to 98%. Below 146 °C the reaction proceeds at a relatively low rate; above 156°C the amount of impurities increases significantly, mainly in parallel with an increase in the reaction temperature, and the maximum yield of 3-hydroxyl-2-naphthoic acid anilide decreases. This requires its additional purification, significantly complicating the technological process.

The addition of 10–20% by volume of nitrobenzene to *ortho*-xylene leads to an increase in the yield of 3-oxy-2-naphthoic acid anilide by 1.25–1.42 times in the temperature range of 146–148°C with increasing solvent polarity (ϵ), respectively, from 2.3 to 7.64. This may be due to an increase in the quantity of the monomers of the catalyst and/or 3-oxy-2-naphthoic acid and aniline in reaction mass and the speed of water separation.

Keywords: phosphorus trichloride, phosphorous acid, 3-hydroxyl-2-naphthoic acid, 3-hydroxyl-2-naphthoic acid anilide, aniline, solvents, catalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955.
2. Gonec T., Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Govender R., Keltosova S., Chambel B., Pereira D., Kollar P., Imramovsky A., O'Mahony J., Coffey A., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 2-hydroxynaphthalene-1-carboxanilides // *Molecules*, 2013. **18**. P. 9397–9419.
3. Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonec T., Bobal P., Kauerovala T., Oravec M., Kollar P., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides // *Molecules*, 2013. **18**. P. 7977–7997.
4. Gonec T., Zadrazilova I., Nevin E., Kauerovala T., Pesko M., Kos J., Oravec M., Kollar P., Coffey A., O'Mahony J., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Synthesis and biological evaluation of *N*-alkoxyphenoxyphenyl-3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides // *Molecules*, 2015. **20**. P. 9767–9787.
5. Штейнберг Л. Я. Каталітичний метод синтезу аніліду 3-окси-2-нафтоїної кислоти // *Укр. хім. журн.*, 2022. **88**. № 10. С. 77–89.
6. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками фосфору і кремнію у синтезі анілідів оксинафтоїних кислот // *Укр. хім. журн.*, 2023. **89**. № 1. С. 46–59.
7. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Влияние растворителей в катализируемой реакции анилина с бензойной кислотой // *Журн. орган. химии*, 2003. **39**. № 7. С. 1033–1036.

8. Schopff M. Ueber die einwirkung von anilin auf die bei 216° schmelzende β -naphtholcarbon-säure // Berichte, 1892. **25**. S.2740-2745.
9. Law S.-J., Jiang Q., Fischer W., Unger J.T., Krodel E.K. Long emission wavelength chemiluminescent compounds and their use in test assays. Patent US 5702887(1997).
10. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками тривалентного фосфору реакції заміщених бензойних кислот з аніліном // Укр. хім. журн., 2022. **88**. № 6. С. 119–137.
11. Weiss R.H., Wintringham A.C. Preparation of arylides of aromatic ortho-hydroxy carboxylic acids. Patent US2410397A (1943).
12. Liu Weibin, Yan Qinhua, Wang Huaquan, Xiong Jianping, Zhou Zhiyang, He Hongping, Yang Chunhua, Hu Changming. Process for preparing Naphthol AS products. Patent China CN1251834A (2000).
13. Huang Changliang, Gao Dongyun, Zhang Junting. Method for preparing azoic coupling component AS-D. Patent China CN 106316874A (2017).
14. Гусева Г. М. Масс-спектрометрическое исследование строения продуктов побочных реакций, протекающих при синтезе 2-нафтола, 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты и ее ариламидов. Автореферат дисс. канд. хим. наук. Москва, 1983.
15. Liu Weibin, Yan Qinhua, Wang Huaquan, Xiong Jianping, Zhou Zhiyang, He Hongping, Yang Chunhua, Hu Changming. Process for preparing Naphthol AS products. Patent China. CN 1128134C (2003).
16. Allen C.F.H. Six-membered heterocyclic nitrogen compounds with four condensed rings. New-York: Interscience publishers Inc.; London: Interscience publishers Ltd., 1951.
17. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туж Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во стандартов, 1972. AD-A278956. Table of dielectric constants of pure liquids. United States Department of Commerce National Bureau of standards, 1994.
18. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Химия, 1989.
19. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990.
20. Луо Q.-L., Lv L., Li Y., Tan J.-P., Nan W., Hui Q. An Efficient protocol for the amidation of carboxylic acids promoted by trimethyl phosphite and iodine // Eur. J. Org. Chem., 2011. № 34. P. 6916–6922.
21. Дональдсон Н. Химия и технология соединенный нафталинового ряда. М.: ГОНТИ ХЛ, 1963.
22. Кондратьев В. Б., Голиков А. Г., Казаков П. В., Костикова Н. А., Климов Д. И., Антонова М. М. Способ получения N-фенил-2-нафтиламина. Патент РФ 2676692 (2018).
23. Штейнберг Л. Я., Шейн С. М. Треххлористый фосфор – катализатор и конденсирующий агент в синтезе бензанилида // Укр. хим. журн., 2012. **78**. № 10. С. 120–126.
24. Штейнберг Л. Я., Шейн С. М., Диброва В. М. Новый метод синтеза 4,4'-динитробензанилида // Укр. хим. журн., 2011. **77**. № 4. С. 4–8.
25. Штейнберг Л. Я., Диброва В. М., Шейн С. М. Катализ фосфористой кислотой в синтезе бензанилида // Укр. хим. журн., 2012. **78**. № 2. С. 119–124.
26. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Уч. пособие для вузов. М.: Химия, 1985.
27. Маслош В. З., Часнык О. Ф., Кудюков Ю. П., Игнаткина Т. Р. // Изв. вузов. Хим. и хим. технология, 1983. **26**. № 7. С. 794–798.
28. <https://theses.gla.ac.uk/79430/1/13849308.pdf> A Study of phosphites. A Thesis presented to the University of Glasgow in part fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. 1962.
29. Штейнберг Л. Я. Влияние заместителей на

- скорость реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутокситанатами // Укр. хим. журн., 2020. **86**. № 1. С. 3–23.
29. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д. и Оллиса У.Д. Т. 3. М.: Химия, 1982.
30. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
31. Романовский Б. В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.
32. Patai Series: The Chemistry of Functional Groups. The chemistry of Anilines. Part 1. / Edited by Zvi Rappoport. Jerusalem. Wiley Interscience: The Hebrew University, 2007.
33. Mishra H., Joshi H.C., Tripathi H.B., Maheshwary S., Sathyamurth N., Panda M., Chandrasekhar J. Photoinduced proton transfer in 3-hydroxy-2-naphthoic acid // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **139**. P. 23–36.
34. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses // Chemical Reviews., 1971. **71**. № 6. P. 525–616.
35. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. К.: Наукова думка, 1981.
36. Arnold K., Batsanov A.S., Davies B., Whiting A. Synthesis, evaluation and application of novel bifunctional *N,N*-diisopropylbenzylamine-boronic acid catalysts for direct amide formation between carboxylic acids and amines // Green Chem., 2008. **10**. № 1. P. 124–134.
37. 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.
38. Литвиненко Л. М., Тицкий Г. Д., Степко О. П. Бифункциональный катализ фосфиновыми кислотами в реакциях бензоил-лфторида с первичными ариламидами // Реакц. способн. орган. соедин., 1973. **10**. № 4. С. 1061–1069.

REFERENCES

1. Vorozhtsov N.N. *Fundamentals of the synthesis of intermediates and dyes*. М.: Goshimizdat, 1955. [in Russian].
2. Gonec T., Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Govender R., Keltosova S., Chambel B., Pereira D., Kollar P., Imramovsky A., O'Mahony J., Coffey A., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 2-hydroxynaphthalene-1-carboxanilides. *Molecules*. 2013. **18**: 9397.
3. Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonec T., Bobal P., Kaueroва T., Oravec M., Kollar P., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides. *Molecules*. 2013. **18**: 7977.
4. Gonec T., Zadrazilova I., Nevin E., Kaueroва T., Pesko M., Kos J., Oravec M., Kollar P., Coffey A., O'Mahony J., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Synthesis and biological evaluation of *N*-alkoxyphenyl-3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides. *Molecules*. 2015. **20**: 9767.
5. Shteinberg L.Ya. Catalytic method for the synthesis of 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide. *Ukr. khim. zhurn*. 2022. **88**(10): 77.
6. Shteinberg L.Ya. Catalysis by compounds of phosphorus and silicon in the synthesis of anilides of oxynaphthoic acids. *Ukr. khim. zhurn*. 2023. **89**(1): 46.
7. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Influence of solvents in the catalyzed reaction of aniline with benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 2003. **39**(7): 1033.
8. Schopff M. Ueber die einwirkung von anilin auf die bei 216° schmelzende β -naphtholcarbonsäure. *Berichte*. 1892. 25. S.2740-2745.

9. Law S.-J., Jiang Q., Fischer W., Unger J.T., Krodell E.K. Long emission wavelength chemiluminescent compounds and their use in test assays. *Patent US 5702887*(1997).
10. Shteinberg L.Ya. Catalysis of the reaction of substituted benzoic acids with aniline by compounds of trivalent phosphorus. *Ukr. khim. zhurn.* 2022. **88**(6): 119.
11. Weiss R.H., Wintringham A.C. Preparation of arylides of aromatic ortho-hydroxy carboxylic acids. *Patent US2410397A* (1943).
12. Liu Weibin, Yan Qinhua, Wang Huaquan, Xiong Jianping, Zhou Zhiyang, He Hongping, Yang Chunhua, Hu Changming. Process for preparing Naphthol AS products. *Patent China CN1251834A* (2000).
13. Huang Changliang, Gao Dongyun, Zhang Junting. Method for preparing azoic coupling component AS-D. *Patent China CN 106316874A* (2017).
14. Guseva G.M. Mass-spectrometric study of the structure of products of side reactions occurring during the synthesis of 2-naphthol, 3-hydroxy-2-naphthoic acid and its arylamides. *Abstract of diss. cand. chem. sciences.* Moscow. 1983.
15. Liu Weibin, Yan Qinhua, Wang Huaquan, Xiong Jianping, Zhou Zhiyang, He Hongping, Yang Chunhua, Hu Changming. Process for preparing Naphthol AS products. *Patent China. CN 1128134C* (2003).
16. Allen C.F.H. *Six-membered heterocyclic nitrogen compounds with four condensed rings.* New-York: Interscience publishers Inc.; London: Interscience publishers Ltd. 1951. [in English].
17. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Tuzh E. *Organic solvents. Physical properties and cleaning methods.* Moscow: Publishing house of standards. 1972. [in Russian]. AD-A278956. *Table of dielectric constants of pure liquids.* (United States Department of Commerce National Bureau of standards, 1994). [in English].
- Akhadov Ya.Yu. *Dielectric properties of pure liquids.* Moscow: Chemistry, 1989. [in Russian].
18. Fialkov Yu.Ya. *Solvent as a means of controlling a chemical process.* L.: Chemistry. 1990. [in Russian].
19. Luo Q.-L., Lv L., Li Y., Tan J.-P., Nan W., Hui Q. An Efficient protocol for the amidation off carboxylic acids promoted by trimethyl phosphite and iodine. *Eur. J. Org. Chem.* 2011. **34**: 6916.
20. Donaldson N. *Chemistry and technology of compounds of the naphthalene series.* Moscow: GONTI HL. 1963. [in Russian].
21. Kondratiev V.B., Golikov A.G., Kazakov P. V., Kostikova N.A., Klimov D.I., Antonova M.M. Process for the production of N-phenyl-2-naphthylamine. *Patent RU 2676692* (2018). [in Russian].
22. Shteinberg L.Ya., Shein S.M. Phosphorus trichloride – catalyst and condensing agent in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2012. **78** (10): 120.
23. Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Dibrova V.M. A new method for the synthesis of 4,4'-dinitro-benzanilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2011. **77**(4): 4.
24. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Phosphorous acid catalysis in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2012. **78**(2): 119.
25. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Chemical kinetics and catalysis. Uch. allowance for univesities.* Moscow: Chemistry, 1985. [in Russian].
26. Maslosh V.Z., Chasnyk O.F., Kudyukov Yu.P., Ignatkina T.R. *Izv. vuzov. Chem. and chem. technology.* 1983. **26**(7): 794.
27. <https://theses.gla.ac.uk/79430/1/13849308.pdf> A Srudy of phosphites. A Thesis presented to the University of Glasgow in part fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy.1962.
28. Shteinberg L.Ya. The effect of substituents on the reaction rate of substituted anilines with benzoic acid, catalyzed by polybutoxytitanates. *Ukr. khim. zhurn.* 2020. **86**(1): 3.

29. *General Organic Chemistry*. Ed. Barton D. and Ollis W.D.V.3. Moscow: Chemistry, 1982. [in Russian].
30. Hudson R. *Structure and mechanism of reactions of organophosphorus compounds*. Moscow: Mir, 1967. [in Russian].
31. Romanovskiy B.V. *Fundamentals of chemical kinetics*. Moscow: Examine. 2006. [in Russian].
32. *Patai Series: The Chemistry of Functional Groups. The chemistry of Anilines*. Part 1. / Edited by Zvi Rappoport. Jerusalem. Wiley Interscience: The Hebrew University, 2007.
33. Mishra H., Joshi H.C., Tripathi H.B., Mahe-shwary S., Sathyamurth N., Panda M., Chandrasekhar J. Photoinduced proton transfer in 3-hydroxy-2-naphthoic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001. **139**: 23.
34. Leo A., Hansch C., Elkins D. Partition coefficients and their uses. *Chemical Reviews*. 1971. **71**(6): 525.
35. Litvinenko L. M., Oleinik N. M. *Organic catalysts and homogeneous catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka. 1981. [in Russian].
36. Arnold K., Batsanov A.S., Davies B., Whiting A. Synthesis, evaluation and application of novel bifunctional *N,N*-diisopropylbenzylamineboronic acid catalysts for direct amide formation between carboxylic acids and amines. *Green Chem.* 2008. **10**(1): 124.
37. Titsky G.D., Stepko O.P., Litvinenko L.M. Bifunctional catalysis by organic acids of penta-valent 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.
38. Litvinenko L.M., Titsky G.D., Stepko O.P. Bifunctional catalysis by phosphinic acids in the reactions of benzoyl fluoride with primary arylamines. *Reakts. sposobn. organ. soyed.* 1973. **10**(4): 1061.

Стаття надійшла 12.03.2023.