

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 7

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

ХРОНІКА

З НАГОДИ 65- РІЧЧЯ АКАДЕМІКА НАН УКРАЇНИ
ГЛАДИШЕВСЬКОГО РОМАНА ЄВГЕНОВИЧА3

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Л. Я. Штейнберг

КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ (III) У СИНТЕЗІ АРИЛАМІДІВ
3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ8

О. О. Посільський, Г. В. Артамонова, О. К. Трунова

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТРИАРИЛМЕТАНУ, ФТАЛОЦІАНІНУ ТА КСАНТЕНУ
В СУМІШІ БАРВНИКІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОЇ
АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ26

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

О. Л. Рябокін

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КОНТРОЛЮ СТАНУ ЕЛЕКТРОДІВ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ
СТРУМУ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ40

Contents

CHRONICLE

ON THE OCCASION OF THE 65TH ANNIVERSARY OF THE ACADEMICIAN
OF THE NAS OF UKRAINE HLADYSHEVSKY ROMAN EVGENYOVYCH3

ORGANIC CHEMISTRY

L. Ya. Shteinberg

CATALYSIS BY PHOSPHORUS (III) COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS
OF ARYLAMIDES OF 3-OXY-2-NAPH-THOIC ACID.8

Posilskyi O.O.¹, Artamonova H.V.^{1*}, Trunova O.K.²

IDENTIFICATION OF TRIARYLMETHANE, PHTHALOCYANINE
AND XANTHENE IN A MIXTURE OF DYES BY ELECTRON
ABSORPTION SPECTROSCOPY.26

PHISICAL CHEMISTRY

Ryabokin O.L.*

THEORETICAL BASICS OF MONITORING THE CONDITION OF
THE ELECTRODES OF CHEMICAL CURRENT SOURCES BY THE METHOD
OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY40

З нагоди **65**-річчя
академіка НАН України

Гладишевського Романа Євгеновича



*19 вересня цього року (2023) виповнилося 65 років від дня народження академіка НАН України **Гладишевського Романа Євгеновича**, відомого вченого у галузі кристалохімії, неорганічної хімії та матеріалознавства, доктора хімічних наук, професора, проректора Львівського національного університету імені Івана Франка.*

Народився Роман Євгенович 19 вересня 1958 року у Львові, в сім'ї добре відомого науковій спільноті хіміка-кристалографа Євгена Івановича Гладишевського.

У 1980 році закінчив з відзнакою хімічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка. У 1980–81 роках працював інженером Науково-дослідного інституту матеріалів (м. Львів), далі – роки аспірантури та початок наукової роботи на посаді старшого наукового співробітника кафедри загальної хімії Львівського політехнічного інституту. Кандидатську дисертацію на тему «Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах РЗМ-Со-Ga, де РЗМ – метал ітрієвої підгрупи» Роман захистив у 1987 році в МДУ імені М. В. Ломоносова у Москві.

Відтоді наукова і педагогічна діяльність Романа Євгеновича пов'язані з Львівським національним університетом імені Івана Франка, де він спочатку працював на кафедрі фізики напівпровідників (1988–1990). У дев'яностих роках (1991–97) він перебував у Швейцарії та Франції як науковий співробітник лабораторії кристалографії та кафедри фізики твердого тіла Женевського університету та професор лабораторії структури матеріалів університету Савуа (м. Ансі).

Повернувшись до Львова він захищає докторську дисертацію «Інтерметаліди та оксиди: від ідеальної до реальної кристалічної структури» (2001), отримує ступінь доктора хімічних наук, а згодом – звання доцента і професора (2004–05), займає

посаду завідувача кафедри неорганічної хімії з 2006 року та проректора з наукової роботи Львівського національного університету (з 2014). У 2012 році його обрано членом-кореспондентом Національної академії наук України, а у грудні 2021 року – дійсним членом (академіком) НАН України зі спеціальності «Кристалохімія».

Наукові інтереси і дослідження Р. Є. Гладішевського продовжують традиції Львівської наукової школи «Кристалохімія інтерметалічних сполук», одним із засновників і керівником якої впродовж багатьох років був Євген Іванович Гладішевський, і стосуються кристалохімії неорганічних сполук, зокрема кристалохімії інтерметалічних сполук і високотемпературних надпровідників для розроблення матеріалів. Наукові праці Романа Гладішевського, колективу його співробітників, аспірантів та учнів суттєво збагатили розвиток кристалохімії неорганічних сполук.

Ними розроблено підходи до «цілісного погляду» на кристалічні неорганічні речовини, які застосовано у науковій базі даних PA ULING FILE {Inorganic Materials Database), що об'єднує кристалографічні дані (376'000 введень), діаграми стану (54'500 введень) та фізичні властивості (174'000 введень) неорганічних сполук в одному комплексі; класифіковано структурні типи неорганічних сполук на основі послідовності позначень правильних систем точок. Ця класифікація знайшла своє застосування при створенні бази даних TYPIC (Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry); запропоновано кристалохімічний алгоритм експериментальних досліджень діаграм стану багатокомпонентних металічних систем і концепцію для розуміння їхніх особливостей та

прогнозування утворення сполук із певним складом і структурою; розроблено нові підходи для визначення валентного стану атомів в інтерметалічних сполуках, що базуються на інтерпретації експериментальних дифракційних даних. Також доведено, що визначальним критерієм утворення гермідів і силіцидів рідкісноземельних металів зі структурами типів $AIBg$, $a-ThSh$, їхніх дефектних похідних, а також представників серій гомологічних структур, заснованих на фрагментах типів AIB_2 та $CaPz$ або W , є концентрація валентних електронів.

У результаті численних кристалохімічних досліджень запропоновано нові схеми взаємозв'язків між структурними типами, зокрема виведено низку гомологічних серій структур неорганічних сполук (наприклад, $CrB-YAlGe$); сформульовано правила укладання щільноупакованих шарів атомів у структурах алюмінідів d - та f -елементів; встановлено, що причини появи структурних дефектів, характерних для реальних структур, відповідають невідповідності до впорядкованому розподілу локальних змін.

Роман Гладішевський зі співавторами запропонували нові методи структурного аналізу з урахуванням особливостей реальних структур, сформулювали закономірності виникнення структурних модуляцій, що дало змогу керувати їхніми параметрами та, відповідно, змінювати властивості матеріалів. Автори дослідили фазові рівноваги майже 140 багатокомпонентних систем, синтезували і визначили структуру і функціональні властивості великої кількості нових неорганічних сполук (понад 950), зокрема, для наномодульованих і нанокомпозитних матеріалів на основі інтерметалідів. За участю Романа Євгеновича відкрито 95 нових структурних типів і досліджено

комплекс хімічних і фізичних властивостей низки, у т. ч. електричних і магнітних, близько 400 сполук і матеріалів на їхній основі. Особливу увагу приділено алюмінідам, галідам, силіцидам і германідам, які містять рідкісноземельні елементи, та багатокомпонентним купратам. Серед досягнень – синтез надпровідника Bi,Pb-2212 без модуляції зі значно зменшеною анізотропією властивостей. Розроблено нові методи синтезу надпровідної кераміки, з використанням яких, зокрема, було вперше вирошено монокристали фази Bi-2223, синтезовано нову надпровідну фазу Bi,Pb-2223F з флюором ($T_c = 75$ K). Окремі нові матеріали на основі інтерметалідів запатентовано як резистори та термоелементи.

Науково-організаційна діяльність Романа Гладисhevського і на сьогодні спрямована на продовження систематичних досліджень взаємодії компонентів у металічних системах, вивчення кристалічної структури інтерметалічних сполук і скерована на подальше зміцнення наукової школи «Кристалохімія», яку він, продовжуючи наукові традиції свого батька Є. І. Гладисhevського, очолює з 2006 року.

Роман Євгенович – співавтор серій монографій видавництва *Springer-Verlag*, *Landolt-Bornstein* і *Walter de Gray ter*, присвячених систематичній кристалічній структурі неорганічних сполук. Усього у співавторстві опубліковано 22 томи монографій, 3 оглядові статті, 17 патентів, близько 400 наукових статей та тези 500 доповідей на конференціях різного рівня. Наведемо приклади лише деяких наукових праць:

Галлиди: Справочник (Металлургия, 1989, с соавт.); *TYPIX Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types* (Gmelin/Springer, 1993, 1994.

Vol. 1–4, with co-auth.); *Crystal Structures of Classical Superconductors*; *Crystal Structures of High- T_c Superconducting Cuprates* (In Handbook of Superconductivity. Academic Press, 2000, with co-auth.); *X-ray Studies: Chemical Crystallography* (In Handbook of Superconducting Materials. Institute of Physics Publishing, 2003); *Crystal Structures of Inorganic Compounds* (Landolt-Börnstein/Springer, 2004–2008. Vol. 1–6, with co-auth.); Cooley L. D. X-Ray Studies: Chemical Crystallography / L. D. Cooley, R. Gladyshevskii, T. Siegrist // Handbook of superconductivity. Boca Raton: CRC Press, 2022. P. 4–21.

За його участю підготовлено 27 навчально-методичних розробок, у тому числі посібники з кристалохімії українською, англійською та французькою мовами.

Під керівництвом Р. Гладисhevського проводять спільні дослідження в галузі кристалохімії неорганічних сполук із вченими нашої країни (Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (м. Київ), Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (м. Київ), Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України (м. Львів), ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро), а також Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка (м. Дрезден, Німеччина), Технічного університету м. Мюнхен (Німеччина), Інституту низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятковського ПАН (м. Вроцлав, Польща), Карлового університету (м. Прага, Чеська Республіка), Університету Савуа (м. Ансі, Франція), Женевського університету (Швейцарія).

Роман Гладисhevський – не тільки видатний науковець, відомий у нас в Україні і в

світі, а й непересічний педагог і громадський діяч. Під його керівництвом підготовлено і захищено близько 20 кандидатських дисертацій, він також був консультантом докторських дисертацій, захищених у Львівському університеті, та консультантом дисертацій, захищених за кордоном. Він систематично керує магістерськими роботами.

Роман Євгенович неодноразово виступав на українських і міжнародних конференціях із пленарними доповідями, зокрема в Англії, США, Польщі, Німеччині, Італії, Австрії, Китаї. Загалом взяв участь у роботі понад 200 наукових форумів. На сьогодні він викладає лекційні курси «Неорганічна хімія» та «Кристалохімія» у Львівському університеті; викладав лекційний курс «Кристалографія» в Університеті Савуа (м. Ансі, Франція).

Роман Гладішевський має цілу низку науково-організаційних і громадських зобов'язань. Він – член Науково-координаційної ради Секції хімічних і біологічних наук Національної академії наук України (з 2020 року), керівник наукової секції «Хімія та хімічна технологія» Західного наукового центру НАН України та МОН України (з 2017 року), голова Комітету кристалографів України (з 2004 року), а також представник України в Міжнародній спілці кристалографів та Європейській кристалографічній асоціації. З 2003 р. він організатор і співкерівник «Науково-консультаційної компанії «Структурні властивості», філії відповідної Швейцарської компанії, голова організаційного комітету VIII–XIV Міжнародних конференцій з кристалохімії інтерметалічних сполук, головний редактор міжнародного журналу Львівського університету «Chemistry of Metals and Alloys» – «Хімія металів і сплавів», який

засновано у 2008 році, заступник головного редактора журналу «Праці наукового товариства ім. Шевченка», «Українського хімічного журналу», входить до складу редколегії інших наукових видань...

Роман Гладішевський – активний член бюро Наукової ради з проблеми «Неорганічна хімія» Національної академії наук України (з 2003 року). За його безпосередньої участі проведено дві наукові виїзні сесії ради – «Альтернативна хімічна енергетика» (м. Львів, 2006) і «Сучасні проблеми хімії неорганічних речовин і матеріалів цивільного і подвійного призначення» (м. Львів, 2015), та XVII Українську конференцію з неорганічної хімії за участю закордонних вчених, присвячену 90-річчю заснування НАН України (м. Львів, 2008), де він був головою локальних організаційних комітетів. Незважаючи на важке для нашої країни сьогодення, кафедра неорганічної хімії під керуванням Романа Гладішевського продовжує активну освітню, наукову і організаційну діяльність. Тільки у 2021–22 роках на чолі з Гладішевським працівники кафедри організували та провели VIII Школу-симпозіум «Рентгенівська порошкова дифракція. Аналіз багатофазних зразків», XII та XIII Всеукраїнські конкурси юних дослідників «Кристали» імені Євгена Гладішевського «Кристали – диво природи» та «Кристали в історії та мистецтві»; взяли участь в організації та проведенні 23 Міжнародної конференції з твердих сполук перехідних елементів, II Міжнародної науково-практичної конференції «Нанооб'єкти та наноструктурування» та інших навчальних заходах.

Роман Євгенович має наукові і урядові нагороди. У 1981 році він нагороджений Медаллю АНУРСР за найкращу студентську

роботу; у 2008 році став лауреатом *Державної премії України в галузі науки і техніки* в складі колективу авторів; у 2018 році нагороджений відзнакою НАН України «*Наукові досягнення*»; у 2019 році йому присвоєно почесне звання «*Заслужений діяч науки і техніки України*» та почесне звання «*Заслужений професор Львівського національного університету імені Івана Франка*». Він неодноразово отримував відзнаки Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD, США, 2008–2020).

Вже 20 років Роман Євгенович Гладисhevський є повноважним представником від хіміків Львівського національного університету імені Івана Франка у Науковій раді НАН України з проблеми «Неорганічна хімія», дуже ініціативним, ретельним і активним її членом. У нього на все вистачає часу і енергії – на лекції і семінари, наукову роботу і громадські обов'язки, на видання журналу, численні відрядження, на роботу з молоддю і школярами, захопленими кристалохімією.

Колектив членів Наукової ради НАН України з проблеми «Неорганічна хімія» передає щирі вітання Роману Євгеновичу Гладисhevському з нагоди Дня народження!

Бажаємо Вам, вельмишановний Романе Євгеновичу, міцного здоров'я і довгих та щасливих років життя, нових творчих здобутків та звершень заради науки і нашої країни!

В. Пехньо, Л. Коваль



Роман Євгенович Гладисhevський серед учасників сесії Наукової ради НАН України з проблеми «Неорганічна хімія», Львів, 2015 р.

КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ (III) У СИНТЕЗІ АРИЛАМІДІВ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ

Л. Я. Штейнберг

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

Ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти широко використовують у синтезі барвників і пігментів, як пестициди, медичні препарати. Тому розроблення нових методів їхнього синтезу є актуальним завданням.

Встановлено, що каталіз трихлористим фосфором та/або фосфористою кислотою (2% мольн.) у киплячих *орто*-кислоті або *орто*-хлортолуолі ацилювання ариламідів 3-окси-2-нафтойною кислотою призводить до отримання відповідних ариламідів із високим, практично з кількісним виходом. У реакцію в повітряній атмосфері успішно вступають заміщені аніліну, що містять електронодонорні та електроноакцепторні замісники в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях. Каталітична взаємодія 1-нафтиламіну та 5-амінобензімідазолону з 3-окси-2-нафтойною кислотою дозволяє отримати з високим виходом, відповідно, 1-нафтиламід 3-окси-2-нафтойної кислоти та 5-(2'-гідрокси-3'-нафтоїламідо)-2-бензімідазолон тільки в атмосфері азоту.

По виходу ариламідів 3-окси-2-нафтойної кислоти за певний час в *орто*-кислоті в реакції, що каталізується фосфористою кислотою, на напівкількісному рівні пораховано середні початкові швидкості амідування і побудовано в логарифмічних координатах їхню залежність від pK_a відповідних ариламідів згідно з рівнянням Бренстеда. Графік являє собою ламану криву з двома максимумами і мінімумом, при цьому найбільшу реакційну здатність мають ариламіни, що містять електроноакцепторні замісники (4-Br; 3-F; 3-Br; 3-Cl), а найменшу – найбільш сильноосновний 4-анізидин і слабоосновний 3-нітроанілін.

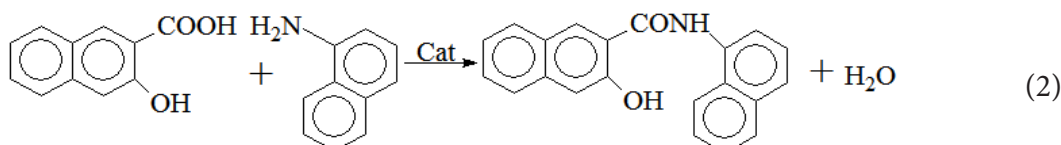
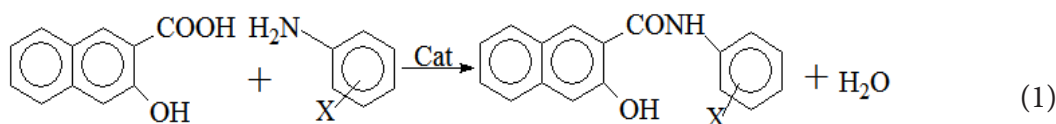
На підставі цих даних, а також результатів раніше проведеної в порівняльних умовах взаємодії заміщених анілінів із бензойною кислотою, що каталізується полібутоксититанатами; та заміщених бензойних кислот і 3-окси-2-нафтойної кислоти з аніліном, що каталізується трихлористим фосфором та фосфористою кислотою; запропоновано механізм амідування. Він включає утворення в перші хвилини реакції *in situ* фосфіту ариламіну, здатного виступати в ролі P=O-кисеньнуклеофільного каталізатора, що утворює при взаємодії з 3-окси-2-нафтойною кислотою відповідний фосфіт, який надалі атакує вільна молекула ариламіну з отриманням ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти. На швидкість реакції, крім основності ариламіну на стадії нуклеофільної атаки, можуть впливати його окислення як такого і утвореного ним фосфіту киснем повітря, непродуктивне зв'язування ариламіну в сіль або H-комплекс із 3-окси-2-нафтойною кислотою, участь кінцевого цільового продукту в амідо-імідному перегрупуванні з подальшим інгібуванням каталізу імідною формою, що утворюється.

Ключові слова: трихлористий фосфор, фосфориста кислота, 3-окси-2-нафтойна кислота, ариламід 3-окси-2-нафтойної кислоти, ариламіни, *орто*-кислот, каталіз.

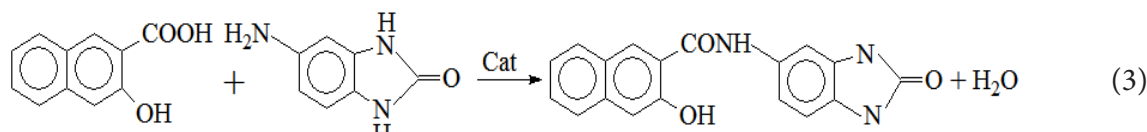
ВСТУП. Ариламід 3-окси-2-нафтоїної кислоти (ОНК) широко використовують у синтезі барвників і пігментів [1], як пестициди [2], медичні препарати [3]. Раніше було розроблено новий метод синтезу аніліду ОНК реакцією аніліну з ОНК за присутності каталітичних кількостей, 2% мольн. від ОНК (далі будемо зазначати просто %) сполук тривалентного фосфору [4]; підібрано розчинники – киплячі *орто*-ксилол (146 °C) та *орто*-хлортолуол (156 °C),

що дозволяють отримати цільовий продукт за відсутності побічних сполук (2-аніліно-3-нафтоїна кислота та анілід 2-аніліно-3-нафтоїної кислоти), що утворюються за більш високих температур [5].

Мета цієї роботи – вивчити каталіз сполуками фосфору (Cat) реакції ОНК із заміщеними анілінами (АнХ), розробити універсальний метод отримання заміщених анілідів ОНК:



X=H, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃, 4-OCH₂CH₃, 3-Br, 4-Br, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 3-F, 3-NO₂, 2,3-C₄H₄; 2,4-(OCH₃)₂-5-Cl; 2-OCH₃-5-CH₃; 2,5-(OCH₃)₂.



Cat = PCl₃, H₃PO₃.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Анілін, ОНК, *орто*-ксилол, *орто*-хлортолуол, трихлористий фосфор і фосфористу кислоту очищували і використовували як у роботах [4, 5]. АнХ (X= 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃, 4-OCH₂CH₃, 2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃, 3-Br, 4-Br, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 3-F, 3-NO₂, 2,3-C₄H₄; 2,4-(OCH₃)₂-5-Cl; 2-OCH₃-5-CH₃; 2,5-(OCH₃)₂), 5-амінобензімідазолон (5-АБІА) виробництва компаній Merck, Sigma Aldrich, Alfa Aesar та Starshine Chemical Ltd. Co. очищували, використо-

ували та аналізували як у роботах [6–8]. 5-АБІА додатково дворазово перекристалізовували з етанолу.

Отримання ариламідів ОНК. Реакцію проводили у колбі об'ємом 500 см³, із магнітною мішалкою, термометром у масі, з насадкою Діна – Старка діаметром 3 см у розширеній частині, заповненою *орто*-ксилолом, зворотним холодильником.

У колбу завантажували 234.0 ммоль АнХ, 44.0 г (234.0 ммоль) ОНК, 200 см³ розчинника (*орто*-ксилолу), включали

мішалку, нагрівали масу до 45–55°C до повного розчинення ОНК, додавали 4.68 ммоль PCl_3 (застосовували у вигляді розчину в *орто*-ксилолі або в *орто*-хлортолуолі) або фосфористої кислоти, швидко нагрівали масу до кипіння, витримували певний час, інтенсивно відганяючи азеотроп вода – розчинник для зсуву рівноваги у бік продуктів реакції.

Реакцію ОНК із 5-АБІА і 1-нафтиламіном ($\text{X} = 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) проводили у струмені азоту, подаючи його в колбу над поверхнею розчинника.

При використанні в ролі розчинника *орто*-хлортолуолу, що має більшу щільність, ніж у води, виключали зі схеми насадку Діна – Старка, зворотний холодильник замінювали на прямий, постійно відганяючи через нього азеотроп вода – *орто*-хлортолуол у приймач і додаючи нову порцію розчинника в колбу через краплинну скляну лійку.

Потім масу охолоджували до 30–40 °C, відганяли під вакуумом розчинник і AnX , що не прореагував, промивали осад 100 cm^3 розчину соляної кислоти, 200 cm^3 води, фільтрували, додавали 100 cm^3 води, содовий розчин до $\text{pH}=10$, відганяли залишки аміну з водяним паром. Осад відфільтровували та сушили за 110–120°C, важили отриманий ариламід ОНК. Із содового фільтрату підкисленням соляною кислотою до $\text{pH}=1$ виділяли ОНК, що не прореагувала.

Точність вимірів становила $\pm 1.5\%$ абсол.

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

Сpektри ЯМР¹H реєстрували на спект-

рометрі Varian MR-400 (400 МГц) у дейтерованому DMSO або CDCl_3 за 25 °C, як внутрішній стандарт застосовували тетраметилсилан. ІЧ-спектри записували на приладі Specord UR-75 у таблетках KBr. Т. пл. визначали на приладі ІА 9100.

Аналіз реакційних сумішей і 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 : *n*-гексан = 1 : 3 (об'ємні співвідношення).

Досліджено можливість синтезу ариламідів ОНК (рівняння 1–3). Реакцію проводили при кип'ятінні в *орто*-ксилолі та *орто*-хлортолуолі, що, як показано на прикладі взаємодії аніліну з ОНК, дозволяє уникнути накопичення домішок [5]. ОНК і AnX брали у високих концентраціях, щоб оцінити перебіг реакцій (1–3) у загальноприйнятих промислових умовах [9, 10]

Встановлено, що за присутності лише 2% PCl_3 або H_3PO_3 утворюються відповідні ариламіді ОНК (табл.).

Як видно з табл., в реакцію (1) вступають AnX , що містять електронодонорні та електроноакцепторні замісники в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях.

Судячи з кількості ОНК, що не прореагувала, в реакційній масі фактично знаходяться тільки ариламіді ОНК, які виділені кількісно, а їхню будову, крім т. пл., підтверджено даними ЯМР¹H- і ІЧ-спектрів, елементним аналізом.

Таблиця

Ацилювання ариламінів (AnX) 3-окси-2-нафтойною кислотою (ОНК) в *орто*-кси-
полі за 147–148°C

Table

Acylation of arylamines (AnX) by 3-hydroxy-2-naphthoic acid (ONA) in *ortho*-xylene at
147–148°C.

№ оп		Умови реакції			Кінцевий ариламід ОНК		
№	AnX, X=	Cat	Час, год	Вихід, %	Т. пл., °C	Т. пл., °C літ. дані	Література
1	H	PCl ₃	12	97.0	248–250	245–246	[2]
2	H	H ₃ PO ₃	5	60.0			
3 ^a	H	H ₃ PO ₃	6	96.0			
4	2-CH ₃	PCl ₃	12	97.0	196–198	195–196	[2]
5	2-CH ₃	H ₃ PO ₃	5	64.7			
6 ^a	2-CH ₃	H ₃ PO ₃	10	97.0			
7	3-CH ₃	PCl ₃	12	97.0	206–208	207–208	[2]
8	3-CH ₃	H ₃ PO ₃	5	59.3			
9 ^a	3-CH ₃	H ₃ PO ₃	6	96.0			
10	4-CH ₃	PCl ₃	12	96.0	229–230	228–230	[8]
11	4-CH ₃	H ₃ PO ₃	5	55.9			
12	4-CH ₃	H ₃ PO ₃	10	95.0			
13	2-OCH ₃	PCl ₃	10	96.0	166–168	165–166	[4]
14	2-OCH ₃	H ₃ PO ₃	5	67.3			
15 ^a	2-OCH ₃	H ₃ PO ₃	7	97.0			
16	3-OCH ₃	PCl ₃	10	94.0	194–195	194–195	[2]
17	3-OCH ₃	H ₃ PO ₃	5	60.0			
18 ^a	3-OCH ₃	H ₃ PO ₃	6	97.0			
19	4-OCH ₃	PCl ₃	10	87.0	234–235	235–236	[2]
20	4-OCH ₃	H ₃ PO ₃	5	46.6			
21	4-OCH ₃	H ₃ PO ₃	10	90.0			
22	2,5-(OCH ₃) ₂	H ₃ PO ₃	5	56.0	181–182	180–181	[1]
23	2,5-(OCH ₃) ₂	H ₃ PO ₃	10	90.0			
24	4-OCH ₂ CH ₃	PCl ₃	10	89.0	221–223	221–224	[3]
25	4-OCH ₂ CH ₃	H ₃ PO ₃	5	51.2			
26	4-OCH ₂ CH ₃	H ₃ PO ₃	10	92.0			

Таблиця
Table

№ оп		Умови реакції		Кінцевий ариламід ОНК			
№	АнХ, Х=	Cat	Час, год	Вихід, %	Т. пл., °С	Т. пл., °С літ. дані	Література
27	2-OCH ₃ -5-CH ₃	H ₃ PO ₃	5	60.0	179–180	178–179	[11]
28	2-OCH ₃ -5-CH ₃	H ₃ PO ₃	10	96.0			
29	2,4-(OCH ₃) ₂ -5-Cl	H ₃ PO ₃	5	44.0	197–198	193–194	[1]
30	2,4-(OCH ₃) ₂ -5-Cl	H ₃ PO ₃	10	88.0			
31 ^a	2,4-(OCH ₃) ₂ -5-Cl	H ₃ PO ₃	7	96.0			
32	3-Br	PCl ₃	7	97.0	250–252	251–252	[2]
33	3-Br	H ₃ PO ₃	3	57.0			
34	3-Br	H ₃ PO ₃	5	95.0			
35 ^a	3-Br	H ₃ PO ₃	3	95.0			
36	4-Br	H ₃ PO ₃	5	79.1	252–253	253–254	[2]
37	4-Br	H ₃ PO ₃	8	97.0			
38	2-Cl	H ₃ PO ₃	5	70.5	225–227	226–227	[2]
39	2-Cl	H ₃ PO ₃	8	96.0			
40	3-Cl	H ₃ PO ₃	5	80.9	259–260	257–258	[2]
41	3-Cl	H ₃ PO ₃	7	97.0			
42	4-Cl	H ₃ PO ₃	5	53.5	263–265	263–264	[3]
43	4-Cl	H ₃ PO ₃	10	92.0			
44	3-F	H ₃ PO ₃	3	54.5	248–249	248–249	[2]
45	3-F	H ₃ PO ₃	6	96.0			
46	2,3-C ₄ H ₄ ^b	H ₃ PO ₃	5	70.5	223–224	223	[1]
47	2,3-C ₄ H ₄ ^b	H ₃ PO ₃	8	96.0			
48	3-NO ₂	H ₃ PO ₃	5	46.0	250–251	250–251	[2]
49	3-NO ₂	H ₃ PO ₃	10	90.0			
50	5-АБІА ^b	H ₃ PO ₃	12	92.0 ^б	394–398	396–400	[9]

Примітки.

^aОп.3, 6, 9, 15, 18, 31, 35 – розчинник – *орто*-хлортолуол; т. кипіння реакційної маси = 157–158°С.^бМольне співвідношення ОНК : 5-АБІА = 1.1 : 1.0. Вихід порахований на взятий у недоліку 5-АБІА.^вРеакцію проводили в струмені азоту.

Ефективними каталізаторами виявилися як H_3PO_3 , так і PCl_3 . При використанні останнього, як і у вивченій раніше реакції ОНК з аніліном [4], відмічено утворення відразу ж після додавання каталізатора в масу та її нагрівання до кипіння невеликої кількості осаду, який частково виганяли в насадку Діна – Старка та зворотний холодильник. Такі осади було виділено та ідентифіковано у кількох дослідах (табл., оп. 4, 10, 13, 19). Судячи з т. пл. після сушіння, всі осади є хлоргідратами відповідних АНХ (Х, т. пл., °С, літературне джерело): 2- CH_3 , 215–217, [12]; 4- CH_3 , 242–245, [13]; 4- OCH_3 , 216–219, [14]; 2- OCH_3 , 225–227, [15].

Візуально можна відзначити, що фосфори́ста кислота тільки з часом розчиняється в реакційній масі, утворюючи, мабуть, спочатку, як і з аніліном [16], малорозчинні в орто-ксілолі фосфіти АНХ.

Відзначено невелике потемніння реакційної маси під час проведення реакції (1) з більш основними АНХ. Причому у багатьох випадках вихід ариламідів ОНК близький до кількісного, а т. пл. мають досить високі значення, незважаючи на проведення ацилювання у повітряній атмосфері.

У струмі азоту с ОНК також реагують 1-нафтиламін (табл., оп. 46, 47; $\text{X}=2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) і 5-АБІА (табл., оп. 50) з утворенням, відповідно, 1-нафтиламіду ОНК (реакція 2) та 5-(2'-гідрокси-3'-нафтоїламідо)-2-бензімідазолону (5-ГНБІА, реакція 3). При проведенні реакцій (2, 3) у повітряній атмосфері 1-нафтиламід ОНК фактично не утворюється, а 5-ГНБІА виходить із низьким виходом, поганої якості та утворенням великої кількості смол.

Раніше показано [16], що в реакції (1, $\text{X}=\text{H}$) можна отримати фактично кількіс-

ний вихід аніліду ОНК, використовуючи лише 2–4% H_3PO_3 або PCl_3 як каталізаторів. Як видно з табл., такого виходу можна досягти також для багатьох амінів. Це істотно відрізняється від інших варіантів оптимізації синтезу ариламідів ОНК, що добре видно, наприклад, для отримання 5-ГНБІА (реакція 3) за присутності PCl_3 .

В [10] зазначено, що тільки використання не менше 47% мольн. PCl_3 (від 5-АБІА) при взаємодії 120% ОНК зі 100% 5-АБІА дозволяє досягти виходу цільового продукту 94%. У [9] високий вихід (понад 90%) і якість 5-ГНБІА при наведенні реакції (3) в N-метилпірролідоні (NMP) забезпечує одночасне застосування в масі трьох каталізаторів ($(\text{PhO})_3\text{P}$, етилендіамін (ЕДА), PCl_3), а також попереднього очищення ОНК, 5-АБІА, PCl_3 , $(\text{PhO})_3\text{P}$ і промивки кінцевого продукту метанолом (MetOH). Масове співвідношення описаних компонентів реакційної суміші орієнтовно становить:

100 : 9 : 13 : 12 : 6 :

NMP : 5-АБІА : ОНК : $(\text{PhO})_3\text{P}$: PCl_3 :

4.3 : 45

ЕДА : MetOH.

Потрібно також повільне поступове дозування PCl_3 в масі, щоб зменшити утворення побічного продукту: гідрохлориду 5-АБІА.

Як видно з табл. (оп. 50), застосування в реакції (3) 2 % H_3PO_3 як каталізатора дозволяє значно зменшити матеріальний індекс процесу, фактично зменшити кількість використовуваних фосфоровмісних каталізаторів, повністю виключити утворення гідрохлориду 5-АБІА.

Для оцінки впливу замісників у процесі (1) досліджували кінетику. Зазначимо, що остання є досить складною: вплив перемі-

шування, інтенсивності відгону води за різної в'язкості маси (відзначено особливо для синтезу ариламідів ОНК [9]), окиснення в масі киснем повітря та «старіння» у часі каталізаторів [16], випадання з *орто*-ксилолу осаду кінцевих продуктів та фосфітів ариламідів [5]. Відомо [17], що збільшення числа фаз у системі призводить до непропорційного зростання труднощів її макрокінетичного аналізу.

Тому розглядали реакцію (1) тільки у присутності H_3PO_3 , а не PCl_3 (щоб виключити утворення хлоргідратів АНХ та швидкого отримання ариламідів ОНК через стадію утворення хлорангідридів ОНК [16]), а значення початкових швидкостей накопичення ариламідів ОНК, з урахуванням прямолінійності до ступеня перетворення 50–60% кінетичних кривих отримання аніліду ОНК [5], розраховували як середні W_{ox} (моль·л⁻¹·год⁻¹) за формулою [17]:

$$W_{ox} = (c_0 \cdot a) / (100 \cdot \tau), \text{ де}$$

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

a – вихід ариламиду ОНК (%);

τ – час реакції (год).

Для всіх АНХ некаталітична реакція (1) протікає з виходом не більше 0.5–1.0 % за 1 год, тому її розгляд виключали.

Реакційну здатність АНХ оцінювали за рівнянням Бренстеда [18], яке з урахуванням можливого нульового порядку за реагуючими речовинами [5] можна записати наступним чином:

$$\lg(W_{ox}/W_{on}) = \alpha \cdot \lg(K_{ax}/K_{ah})$$

При розрахунках K_{ax} із використанням pK_a ариламідів у воді великий вплив, особливо для *орто*-Х, здійснює гідратація замісників Х, що може призводити до спо-

творення результатів [19] і не відповідати значенням основності АНХ в *орто*-ксилолі. Для CCl_4 ($\epsilon=2.238$), близького за полярністю до *орто*-ксилолу ($\epsilon=2.3$) [20], є відомими значення констант асоціації ($K_{ac,X}$) АНХ із фенолом [21]. Якщо взяти ці дані за основу та побудувати логарифмічну залежність у координатах $\lg(K_{ac,X}/K_{ac,H})$ від $\lg(K_{ax}/K_{ah})$, то отримаємо графік, зображений на рис. 1 (крива А).

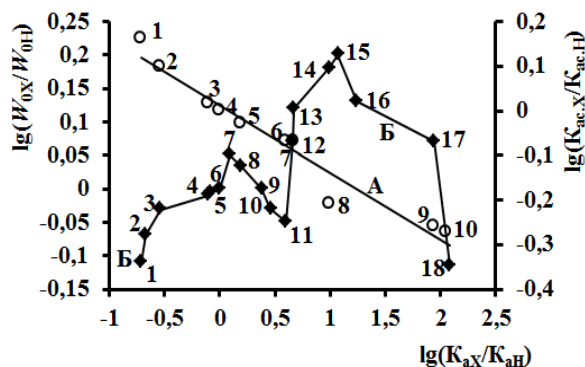


Рис. 1. Залежність $\lg(K_{ac,X}/K_{ac,H})$ заміщених анілінів із фенолом у CCl_4 (крива А) та $\lg(W_{ox}/W_{on})$ для реакції (1) (крива Б) від $\lg(K_{ax}/K_{ah})$ у воді. Дані щодо $K_{ac,X}$ взято з [21]. Дані по pK_a – взято з [22–24]. Крива А: 1 – 4-ОСН₃; 2 – 4-СН₃; 3 – 3-СН₃; 4 – Н; 5 – 2-СН₃; 6 – 4-СН₃; 7 – 4-Br; 8 – 3-F; 9 – 2-Cl; 10 – 2-Br. Крива Б: 1 – 4-ОСН₃; 2 – 4-ОСН₂СН₃; 3 – 4-СН₃; 4 – 3-СН₃; 5 – 2-ОСН₃-5-СН₃; 6 – Н; 7 – 2-ОСН₃; 8 – 2-СН₃; 9 – 3-ОСН₃; 10 – 2,5-(ОСН₃)₂; 11 – 4-Cl; 12 – 2,3-С₄Н₄; 13 – 4-Br; 14 – 3-F; 15 – 3-Br; 16 – 3-Cl; 17 – 2-Cl; 18 – 3-NO₂.

Fig. 1. Dependence of $\lg(K_{ac,X}/K_{ac,H})$ of substituted anilines with phenol in CCl_4 (curve A) and $\lg(W_{ox}/W_{on})$ for reaction (1) (curve B) on $\lg(K_{ax}/K_{ah})$ in water. Data on $K_{ac,X}$ are taken from [21]. Data on pK_a are taken from [22–24]. Curve A: 1 – 4-ОСН₃; 2 – 4-СН₃; 3 – 3-СН₃; 4 – Н; 5 – 2-СН₃; 6 – 4-СН₃; 7 – 4-Br; 8 – 3-F; 9 – 2-Cl; 10 – 2-Br. Curve B: 1 – 4-ОСН₃; 2 – 4-ОСН₂СН₃; 3 – 4-СН₃; 4 – 3-СН₃; 5 – 2-ОСН₃-5-СН₃; 6 – Н; 7 – 2-ОСН₃; 8 – 2-СН₃; 9 – 3-ОСН₃; 10 – 2,5-(ОСН₃)₂; 11 – 4-Cl; 12 – 2,3-С₄Н₄; 13 – 4-Br; 14 – 3-F; 15 – 3-Br; 16 – 3-Cl; 17 – 2-Cl; 18 – 3-NO₂.

Виявилося, що криву А добре описано відрізком прямої із задовільною кореляцією ($R^2=0.953$), що дозволяє застосувати значення pK_a для оцінки реакційної здатності $АнХ$. За рівнянням Бренстеда побудовано графік залежності $\lg(W_{ox}/W_{on})$ від $\lg(K_{ax}/K_{an})$ (рис. 1, крива Б). Як видно з рис. 1 (крива Б), ця залежність має складну форму кривої з двома максимумами, одним мінімумом і спадаючою гілкою в області сильноосновних $АнХ$.

Відомо [19, 25], що нелінійні співвідношення для констант швидкості, залежно від основності амінів типу U-подібної кривої з максимумом або мінімумом, ламаною кривою, опуклих і увігнутих кривих, можуть свідчити про складний багатостадійний механізм, кілька паралельних маршрутів протікання реакції, наявність таутомерних рівноваг, зміну швидкості визначальної стадії реакції, близькість значень констант швидкості або констант рівноваги окремих стадій, у тому числі і в хімії каталітичних процесів.

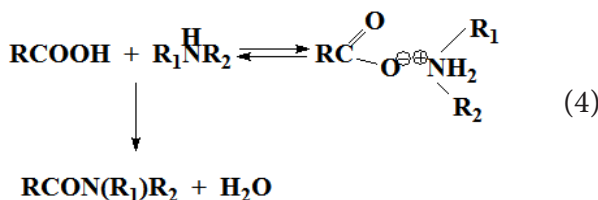
Для прямого синтезу амідів карбонових кислот це проявляється, першою чергою, в утворенні солі, в якій більш основний амін може мати знижену реакційну здатність відносно карбонової кислоти, що й призводить до наявності максимуму в описі амідуювання за наведеним вище рівнянням Бренстеда. Такі залежності відомі як для некаталітичної [26], так і для каталітичної [27] реакцій, синтезу амідів карбонових

кислот в умовах мікрохвильової активації [28]. Можливим є зв'язування амінів з карбоновими кислотами не тільки вільно, як вказано в рівнянні (4), а й у більш слабкіший Н-комплекс ($RCOOH \cdots N(H)(R_1)R_2$) [26].

При амідуюванні за присутності кислих каталізаторів останні теж можуть протонувати більш основні аміни, що призводить в цілому до зниження швидкості каталітичної реакції [19], в тому числі і для амідуювання за присутності фосфоровмісних кислот як каталізаторів [29].

У реакції амінів з карбоновими кислотами, що каталізуються $Hf(Cp)_2Cl_2$, відзначено індукційний період на кінетичних кривих і складніша залежність реакційної здатності амінів від їхньої основності, особливо спочатку, на стадії формування активного каталізатора *in situ* [30]. Однак у чому полягає вплив амінів та карбонових кислот на активність $Hf(Cp)_2Cl_2$, автори не розшифровують, у роботі про це є лише згадка.

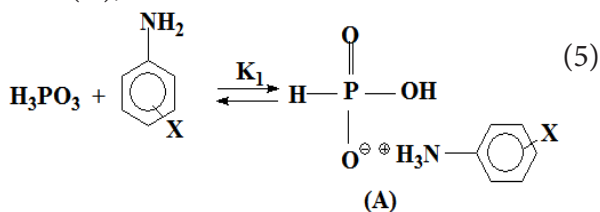
Нами раніше [7] у реакції $АнХ$ із бензойною кислотою, яку каталізують полібутоксититанатами (РВТ) і яка протікає в киплячому орто-ксилолі, також відзначено складний вплив основності амінів на їхню реакційну здатність (один максимум, один мінімум). При цьому лише окремі групи замісників X добре описано прямолінійними кореляціями за рівняннями Гаммета чи Бренстеда. Запропоновано варіант механізму амідуювання та низку математичних рівнянь, які добре описують експериментальні дані та враховують вплив замісників X на формування активного каталізатора, його дезактивацію за рахунок гідролізу водою в масі; нуклеофільну атаку на бензойну кислоту, наявність двох маршрутів каталізу (координаційний та кислотний), існування амідо-імідного пе-



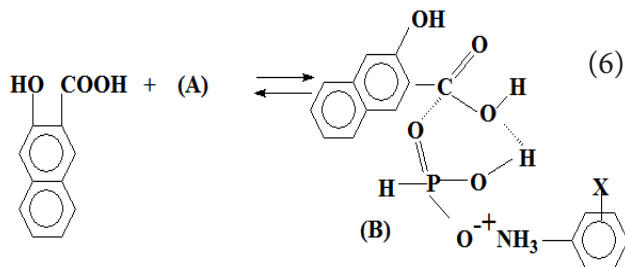
регрупування кінцевих заміщених бензанілідів, окислення в масі більш основних, ніж анілін, AnX киснем повітря.

У роботі [31] вивчено вплив замісників у реакції заміщених бензойних кислот з аніліном за присутності каталізаторів, що містять фосфор. Запропоновано механізм $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу за рахунок фосфіту аніліну, що утворюється в масі. Подібний механізм розглядали і для реакції (1, $\text{X}=\text{H}$) [5]. Якщо взяти цей опис для AnX для реакції (1) за присутності H_3PO_3 , то отримаємо наступні рівняння:

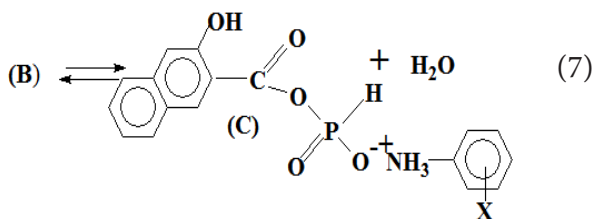
– початкова отримання в масі фосфіту AnX (A);



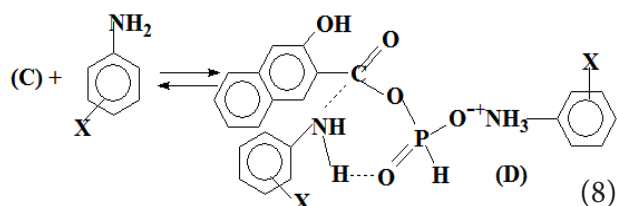
– його атака на ОНК через утворення комплексу (B), що призводить до отримання



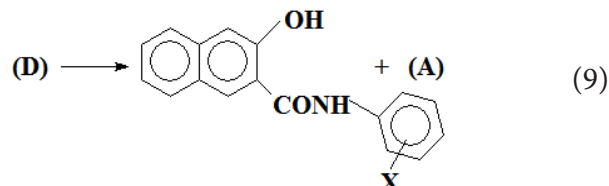
реакційноздатного фосфіту ОНК (C);



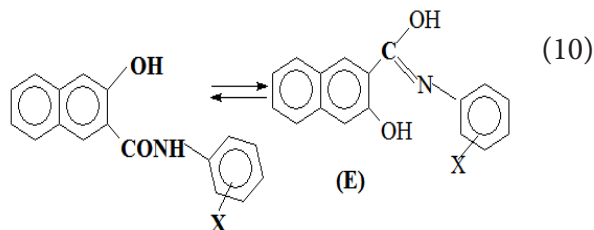
– атака AnX на (C), що призводить до утворення проміжного продукту (D);



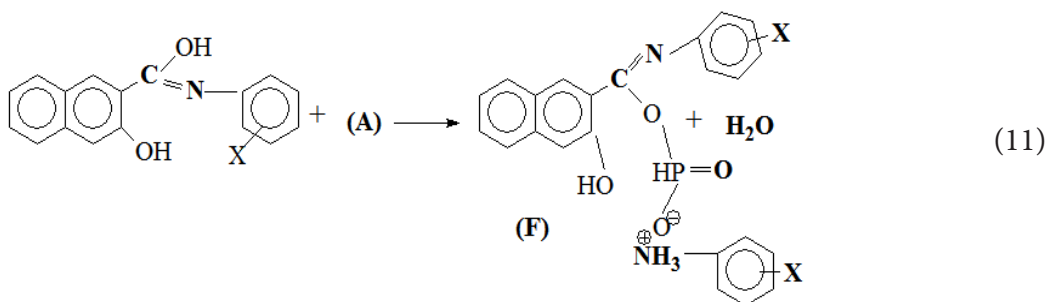
– подальший розпад (D) на кінцевий ариламід ОНК із регенерацією каталізатора (A) та його поверненням у каталітичний цикл.



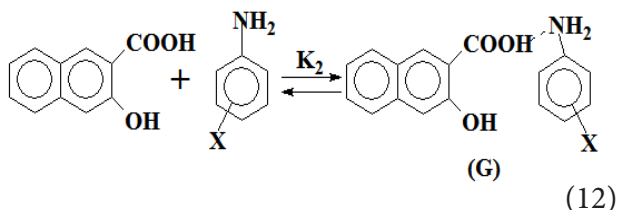
Згадане вище амідно-імідне перегрупування в неполярних розчинниках більшою мірою властиве ариламідам ароматичних карбонових кислот, що містять електроноакцепторні X, і у низці випадків цю залежність добре описано рівнянням Гаммета [32]. Тільки з її допомогою вдалося пояснити вплив X у реакціях бензойної кислоти з AnX за присутності РВТ [7] та заміщених бензойних кислот з аніліном при каталізі PCl_3 [31]. Для ариламідів ОНК це перегрупування може виглядати так:



При цьому не виключено реакцію імідної форми (E) з (A) з отриманням сполуки (F), не активної до нуклеофільної атаки за рахунок AnX :



Можливим є зв'язування AnX у вигляді Н-комплексу (G) або навіть солі, не активних до подальшої нуклеофільної атаки на (C) (рівняння 8):



Раніше нами встановлено [33], що бензойна кислота ($\text{pK}_a = 4.2$ [22]) утворює Н-комплекс з аніліном. Можна припустити, що кислота ОНК ($\text{pK}_a = 2.79$ [16]) сильніше зв'язуватиметься з AnX , ніж бензойна кислота.

Для наочності подання обговорюваних результатів (рис. 1, крива Б) зміни окремих факторів, що впливають на величину початкової швидкості каталітичної реакції, яку спостерігаємо, представлено у вигляді кривих залежності від $\lg(K_{ax}/K_{an})$ (рис. 2). При цьому криві обговорюють на якісному рівні, без кількісних даних та відповідного масштабування.

Зростання концентрації імідної форми (E) (рівняння 10) відбувається, як показано вище, прямо пропорційно до збільшення кислотності AnX (рис. 2, крива 1).

Зменшення за рахунок утворення не-реакційноздатної протонованої форми (G) (рівняння 12) концентрації вільного AnX

відбувається обернено пропорційно його основності (рис. 2, крива 2). Можливо, що і ОНК у такій депротонаній формі не є активною при амідуванні.

Для розрахунку початкової концентрації каталізатора $[\text{A}]_0$ необхідно враховувати можливе зв'язування AnX не тільки з H_3PO_3 , але й з ОНК. Тоді відповідно до рівняння (5) $[\text{A}]_0 = K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0$, а концентрація солі або Н-комплексу (G), відповідно до рівняння (12), складає $K_2 \cdot [\text{AnX}] \cdot [\text{ОНК}]_0$.

Баланс по AnX можна записати як

$$[\text{AnX}]_0 = [\text{AnX}] + K_1 \cdot [\text{AnX}] \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{AnX}] \cdot [\text{ОНК}]_0$$

$$[\text{AnX}] = [\text{AnX}]_0 / (1 + K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0), \text{ а}$$

$$[\text{A}]_0 = K_1 \cdot [\text{AnX}] \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 = K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 / (1 + K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0).$$

Якщо AnX – слабоосновний амін, K_1 та K_2 мають мале значення, можна припустити, що $1 \gg K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0$, і $[\text{A}]_0 = K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0$. При цьому $[\text{A}]_0$ росте прямо пропорційно до збільшення K_1 .

Якщо AnX – сильноснновний амін, K_1 і K_2 – великі, $1 \ll K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0$, а з урахуванням того, що $[\text{H}_3\text{PO}_3]_0$ у 50 разів менше $[\text{ОНК}]_0$,

$$\begin{aligned} [\text{A}]_0 &= K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 / (K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + K_2 \cdot [\text{ОНК}]_0) = K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 / \\ &= K_1 \cdot [\text{AnX}]_0 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 / (K_1 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0 + 50 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_3\text{PO}_3]_0) = \\ &= K_1 \cdot \text{An}_0 / (K_1 + K_2 \cdot 50) \end{aligned}$$

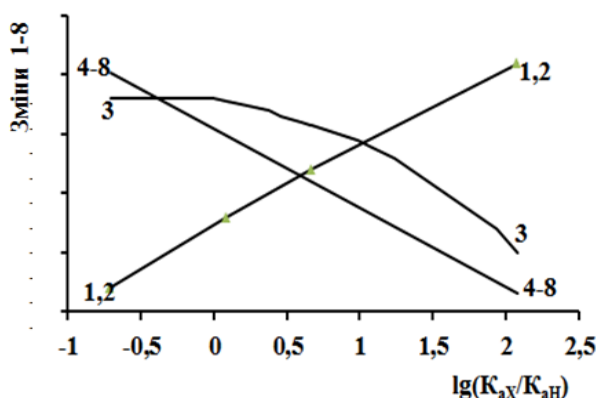


Рис. 2. Можливі зміни концентрацій катализаторів, вільного ариламіну АнХ, констант швидкості та рівноваги, схильність до окислення при каталітичному амідуванні як функції $\lg(K_{ax}/K_{ah})$. Крива 1 – зміна кількості імідної форми (Е) (рівняння 10). Крива 2 – зміна концентрації вільного АнХ за рахунок утворення нереакційної протонованої форми (Г) (рівняння 12). Крива 3 – зміна початкової концентрації катализатора (А). Крива 4 – здатність АнХ утворювати фосфіт (А) (рівняння 5). K_1 зростає зі збільшенням основності. Крива 5 – зміна реакційної здатності (А) стосовно ОНК (рівняння 6, 7). Крива 6 – зміна реакційної здатності АнХ відносно (С) (рівняння 8, 9). Крива 7 – схильність АнХ до окислення за рахунок кисню повітря. Крива 8 – схильність (А) до окиснення за рахунок кисню повітря.

Fig. 2. Possible changes in the concentrations of catalysts, free arylamine AnX, rate and equilibrium constants, susceptibility to oxidation during catalytic amidation as a function of $\lg(K_{ax}/K_{ah})$. Curve 1 – change in the amount of the imide form (E) (equation 10). Curve 2 – change in the concentration of free AnX due to the formation of a nonreactive protonated form (G) (equation 12). Curve 3 – change in the initial concentration of the catalyst (A). Curve 4 – the ability of AnX to form phosphite (A) (equation 5). K_1 increases with increasing basicity. Curve 5 – change in reactivity of (A) in relation to ONA (equations 6, 7). Curve 6 – change in the reactivity of AnX in relation to (C) (equations 8, 9). Curve 7 – tendency of AnX to oxidation due to air oxygen. Curve 8 – tendency of (A) to oxidation due to air oxygen.

Судячи зі значень pK_a ОНК і фосфористої кислоти ($pK_a=1.8$, [22]), можна припустити, що $K_1 \sim 10 \cdot K_2$. Тоді $[A]_0 = 10 \cdot K_2 \cdot [AnX]_0 / (10 \cdot K_2 + K_2 \cdot 50) = [AnX]_0 / 6$ – є константою, тобто залежність виходить на плато (рис. 2, крива 3).

Здатність утворювати фосфіт (А) для АнХ (K_1 , рівняння 5) зростає зі збільшенням його основності (рис. 2, крива 4).

Реакційна здатність фосфітів (А) стосовно ОНК (рівняння 6, 7) також збільшується зі зростанням основності АнХ (рис. 2, крива 5). Відомими є хороші прямолінійні кореляції констант основності багатьох класів фосфорорганічних сполук з константами замісників для різних реакцій [34].

Реакційна здатність АнХ відносно фосфітів ОНК (С) у комплексі (D) може мати форму, вказану на рис. 2 (крива 6), при додатковому нуклеофільному сприянні за рахунок $P=O$ -групи відриву протона від АнХ, що атакує (С) (рівняння 8, 9).

Можливим є різний вплив кисню повітря на швидкість каталітичного амідування. Окисленню може піддаватися безпосередньо АнХ, що призводить до зниження його концентрації в масі та потемнінню останньої (рис. 2, крива 7). Відомо [35], що при цьому продуктами перетворень АнХ можуть бути сполуки, що містять нітро-, азокси-, нітрозогрупи; здатні окислювати Р(III) до Р(V) [36], який не є активним у каталізі.

Раніше [7] таке потемніння маси спостерігали в реакції бензойної кислоти з більш основними, ніж анілін, АнХ, що каталізується РВТ в киплячому орто-ксилолі у повітряній атмосфері; що призводило до істотного зменшення виходу та якості відповідних заміщених бензанілідів. Це ми пов'язували

з окисленням AnX киснем повітря, якого не було при проведенні реакції в струмі азоту. Причому для таких амінів обидві залежності (у повітряній атмосфері та струмі азоту) швидкості реакції є добре описаними окремими відрізками за рівнянням Гаммета.

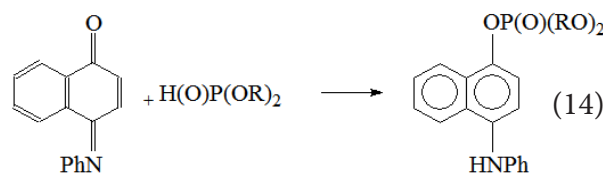
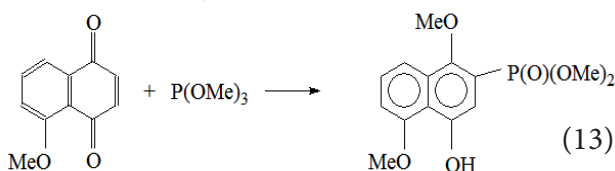
Раніше відзначено суттєве зниження ефективності каталізу PCl_3 і H_3PO_3 у синтезі заміщених бензанілідів, навіть за короточасного припинення інтенсивного кипіння *орто*-ксилольного розчину заміщених бензойних кислот з аніліном [31], що може бути пов'язано з відсутністю «захисної парової подушки» і швидким окисленням P(III) у фосфіті (**A**) до сполук P(V) , які не мають каталітичних властивостей. Таке швидке зниження швидкості реакції за відсутності «захисної парової подушки» навіть упродовж 1–2 хв. може опосередковано свідчити, що процеси окислення мало стосуються AnX , але сильно впливають на окислення та дезактивацію фосфітів (**A**). При цьому можна зазначити такий самий вплив замісників X в (**A**), як зазначено в [34] (рис. 2, крива 8).

Як видно з рис. 1 (крива Б), для сильно-основних AnX спостерігають монотонне зниження їхньої реакційної здатності в міру збільшення їхньої основності, а найбільш основний 5-АБІА (передбачене значення $\text{pK}_a = 11.8$ [37], на рис. 1, крива Б не вказано) реагує з ОНК тільки в струмі азоту.

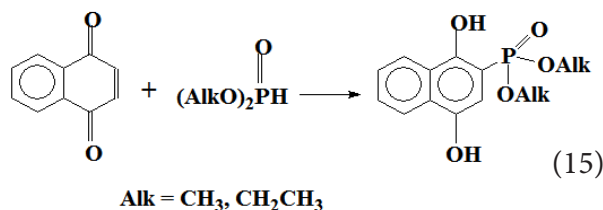
З цієї залежності, отриманої при проведенні реакції (1), випадає 1-нафтиламін ($\text{X} = 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$). За присутності РВТ він добре реагує з бензойною кислотою в повітряній атмосфері [8] з утворенням 1-нафтиламіду бензойної кислоти, оскільки є слабкоосновним AnX і мало схильний до окислення. А ось при каталізі P(III) 1-нафтиламін вза-

галі не реагує з ОНК у повітряній атмосфері, як зазначено вище. Можливо, для нього реалізується інший механізм пригнічення каталізу і утворюються інші продукти окислення.

Відомою є здатність ароматичних амінів, у тому числі і 1-нафтіламіну, окислюватися до відповідних хінонів та хінонімінів [1, 38]. Останні при реакції зі сполуками P(III) окислюють їх до P(V) . Так, наприклад, у роботі [39] наведено кілька прикладів таких реакцій для продуктів окислення похідних 1-нафтіламіну:



В [40] показано отримання діетилфосфоніл-1,4-нафталіндіолу і диметилфосфоніл-1,4-нафталіндіолу реакцією 1,4-нафтохінону з відповідними диалкілфосфітами в толуолі або ксилолі за 100–120°C за присутності кислих каталізаторів – фосфорної та оцтової кислот:



Оскільки у реакції (1) фосфориста кислота існує у вигляді фосфіту AnX , то вона навряд чи може діяти як кислий каталізатор (наприклад, pK_a фосфіту аніліну = 6.2

[30]). Водночас ОНК може каталізувати реакції типу (13–15), враховуючи її більш високу кислотність (зазначено вище) порівняно з оцтовою кислотою (для останньої $pK_a=4.756$ [22]).

Можна припустити, що при проведенні ацилювання в повітряній атмосфері 1-нафтиламін утворює відповідні хінони або хіноніміни, що вступають у подальшу реакцію типу (15), що призводить до дезактивації каталізатора, що містить фосфор.

Питання механізму інгібування реакцій (1–3) у повітряній атмосфері потребує додаткового вивчення.

ВИСНОВКИ. Таким чином, трихлористий фосфор і фосфориста кислота, взяті в кількості лише 2% мольн., є ефективними каталізаторами синтезу ариламідів 3-окси-2-нафтойної кислоти реакцією останньої з ариламинами.

Одержання 20 ариламідів 3-окси-2-нафтойної кислоти, що мають велике практичне значення, з відносно високим виходом та гарною якістю дозволяють говорити про створення нового загального методу їхнього синтезу в рамках концепції «зеленої хімії» з наступними характерними ризиками (каталізатор – фосфориста кислота):

- низький матеріальний індекс процесу;
- відсутність корозії обладнання за рахунок хлористого водню, що виділяється за традиційного синтезу (при використанні 40–60% мольн. трихлористого фосфору);
- суттєве зниження (у 20–30 разів) фосфоровмісних стічних вод;
- значне спрощення всього технологічного процесу та апаратурного оформлення;
- висока якість ариламідів 3-окси-2-нафтойної кислоти, що дозволяє скоротити витрати на їхнє додаткове очищення.



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

CATALYSIS BY PHOSPHORUS (III) COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF ARYLAMIDES OF 3-OXY-2-NAPHTHOIC ACID.

L. Ya. Shteinberg

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

Arylamides of 3-hydroxy-2-naphthoic acid are widely used in the synthesis of dyes and pigments, as pesticides and medicines. Therefore, the development of new methods for their synthesis is an urgent task.

It has been found that catalysis by phosphorus trichloride and/or phosphorous acid (2 mol %) of acylation in refluxing *ortho*-xylene or *ortho*-chlorotoluene of arylamines with 3-hydroxy-2-naphthoic acid leads to the formation of the corresponding arylamides with a high, and often almost quantitatively yield. Substituted anilines, containing electron-bearing and electron-withdrawing substituents in *ortho*-, *meta*- and *para*-positions, successfully enter the reaction in an air atmosphere. The catalytic reaction of 1-naphthylamine and 5-aminobenzimidazolone with

3-hydroxy-2-naphthoic acid makes it possible to obtain in high yield, respectively, 1-naphthylamide of 3-hydroxy-2-naphthoic acid and 5-(2'-hydroxy-3'-naphthoylamido)-2-benzimidazolone only in a nitrogen atmosphere.

Based on the yield of 3-hydroxy-2-naphthoic acid arylamides over a certain time in the reaction catalyzed by phosphorous acid in *ortho*-xylene, the average initial amidation rates were calculated at a semi-quantitative level and their dependence on pK_a of the corresponding arylamines was plotted in logarithmic coordinates, according to the Bronsted equation. The graph is a curved line with two maxima and one minimum, while arylamines containing electronwithdrawing substituents (4-Br; 3-F; 3-Br; 3-Cl) are the most reactive, and the most strongly basic 4-anisidine and weakly basic 3-nitroaniline are the least reactive.

Based on these data, as well as the results of the earlier interaction of substituted anilines with benzoic acid, catalyzed by polybutoxytitanates, and substituted benzoic acids and 3-hydroxy-2-naphthoic acid with aniline, catalyzed by phosphorus trichloride and phosphorous acid, under comparable conditions, a mechanism of amidation was proposed. It includes the formation in the first minutes of the reaction in situ of arylamine phosphite, which can act as a P=O-oxygennucleophilic catalyst, which forms the corresponding phosphite upon interaction with 3-hydroxy-2-naphthoic acid, which is subsequently attacked by a free arylamine molecule to obtain arylamide 3-hydroxy-2-naphthoic acid. In addition to the basicity of arylamine at the stage of nucleophilic attack, the reaction rate can be affected by its oxidation as such and the phosphite formed by it with atmospheric oxygen, unproductive binding of arylamine into a salt or H-complex

with 3-hydroxy-2-naphthoic acid, participation of the final target product in amido-imide rearrangement with further inhibition of catalysis by the resulting imide form.

Keywords: phosphorus trichloride, phosphorous acid, 3-hydroxy-2-naphthoic acid, 3-hydroxy-2-naphthoic acid arylamides, arylamines, *ortho*-xylene, catalysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГОНТИ ХЛ, 1953.
2. Kos J., Zadrzilova I., Pesko M., Keltosova S., Tengler J., Gonce T., Bobal P., Kaueroval T., Oravec M., Kollar P., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 3-hydroxy-naphthalene-2-carboxanilides // *Molecules*, 2013. **18**. P. 7977–7997.
3. Gonce T., Zadrzilova I., Nevin E., Kaueroval 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-hydroxy-naphthalene-2-carboxanilides // *Molecules*, 2015. **20**. P. 9767–9787.
4. Штейнберг Л.Я. Каталіз сполуками фосфору і кремнію у синтезі анілідів оксинафтойних кислот // *Укр. хім. журн.*, 2023. **89**. № 1. С. 46–59.
5. Штейнберг Л. Я. Синтез аніліду 3-окси-2-нафтойної кислоти, що каталізується сполуками фосфору (III), в різних середовищах // *Укр. хім. журн.*, 2023. **89**. № 3. С. 55–69.
6. Штейнберг Л. Я., Кондратов С. А., Шейн С. М. Катализ тетрабутоксититаном в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой // *Журн. орган. химии*, 1989. **25**. №. 9. С. 1945–1950.

7. Штейнберг Л.Я. Влияние заместителей на скорость реакции замещенных анилин с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами // Укр. хим. журн., 2020. **86**. № 1. С. 3–23.
8. Штейнберг Л. Я. Катализ в реакциях ацилирования ариламинов ароматическими карбоновыми кислотами: дисс. канд. хим. н. Москва, 1988.
9. Guo Xiangrong, Zhuang Shaogong, Wang Cui, Guo Ziwen, Guo Xuesun, Li Houqiang, Zhao Haozhi, Xiong Laser, Zhu Haohui, Sun Jiangyan, Zhang Yunling. Method for synthesizing azoic coupling component AS-BI. Patent China CN102532035B (2014).
10. Arndt O., Mees B., Tromich W., Dietz E. New crystal modification of 5-(2'-hydroxy-3-naphthoylamino)-benzimidazolone-(2), processes for its preparation and its use. EP0002747A1 (1981).
11. Бойко В. Д., Штейнберг Л. Я., Шейн С. М., Кондратов С. А., Салов Б. В., Боченкова К. А., Сахарова Г. Н. Способ получения арилидов 2-окси-3-нафтойной кислоты. Авт. свид. СССР 1810331(1990).
12. Weast R.C. (ed.) Handbook of Chemistry and Physics. 69th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1988–1989. P. C–525.
13. National Toxicology Program, Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-Toluidine-hydrochloride#section=Melting-Point>>
14. Thermo Scientific Chemicals. <<https://www.fishersci.com/shop/products/p-anisidine-hydrochloride-99-thermo-scientific/AC401300050>>
15. National Toxicology Program, Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/O-Anisidine-hydrochloride#section=Physical-Description>>
16. Штейнберг Л. Я. Вплив концентрації хлорвмісних конденсуючих агентів у синтезі анілідів карбонових кислот // Укр. хім. журн., 2023. **89**. № 5. С. 23–38.
17. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ: уч. пособие для вузов. М.: Химия, 1985.
18. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики: учебник для хим. фак. ун-тов. М.: Высшая школа, 1984.
19. Литвиненко Л. М., Олейник Н. М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. Киев: Наукова думка, 1981.
20. Ахадов Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Химия, 1989.
21. Davis M.M. Acid-base Behavior in Aprotic Organic Solvents. Monograph U.S. National Bureau of Standards, 1968. **105**. P. 129.
22. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. – Л.: Химия, 1964.
23. https://m.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb8190774.htm
24. <https://m.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb6191898.htm>
25. Бендер М., Бергерсон Р., Комияма М. Биоорганическая химия ферментативного катализа. Москва: Мир, 1987.
26. Charville H., Jackson D.A., Hodges G., Whiting A., Wilson M.R. The Uncatalyzed direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding // Eur. J. Org. Chem., **2011**. P. 5981–5990.
27. Charville H., Jackson D., Hodges G., Whiting A. The thermal and boron-catalysed direct amide formation reactions: Mechanistically understudied yet important processes // Chem. Commun., 2010. **46**. № 11. P. 1813–1823.
28. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solventfree preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation. Tetrahedron, 2002. **58**. № 11. P. 2155–2162.

29. Жубанов Б. А., Бойко Г. И., Мухамедова Р. Ф. Фосфорорганические кислоты – катализаторы полициклоконденсации // Высокомол. соед. Сер. В., 1988. **30**. № 7. С. 548–551.
30. Lundberg H., Adolfsson H. Hafnium-catalyzed direct amidation at room temperature // ACS Catal., 2015. **5**. № 6. P. 3271–3277.
31. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками тривалентного фосфору реакції заміщених бензойних кислот з аніліном // Укр. хім. журн., 2022. **88**. № 6. С. 119–137.
32. Гальперн Г. М., Крешков А. П., Теплова В. В., Сульповар А. А., Серьянова С. Е., Яндуганова Н. П. Определение анилидов карбоновых кислот методом потенциометрического титрования неводных растворов // Журн. аналитич. химии., 1977. **32**. № 3. С. 586–591.
33. Штейнберг Л. Я. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой продуктами гидролиза тетрабутоксититана реакции образования бензанилида // Укр. хим. журн., 2017. **83**. № 12. С. 1–12.
34. Матрюкова Т. А., Кабачник М. И. Применение уравнения Гамметта с константами σ° в химии фосфорорганических соединений. // Успехи химии, 1969. **38**. № 10. С. 1751–1782.
35. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д. и Оллиса У. Д. Т. 3. М.: Химия, 1982.
36. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
37. <<https://www.chembk.com/en/chem/5-Ami-nobenzimidazolone>>
38. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Москва: Высшая школа, 1985.
39. Купырев А. А., Москва В. В. Фосфорорганические соединения в реакциях с хинонами. // Успехи химии, 1987. **56**. № 11. С. 1799–1831.
40. Ken Tamura, Elichi Tatsuya, Yochirou Kaneda, Natsuhiro Sano. Phosphorus-containing hydroquinone derivatives, process for their production, phosphorus-containing epoxyresins made by using the derivatives, flame-retardant resin compositions, sealing media and laminated sheets. Patent US 2003/0125433 A1 (2003).

REFERENCES

1. Donaldson N. *Chemistry and technology of compounds of the naphthalene series*. Moscow: GONTI HL, 1963. [in Russian].
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Shteinberg L.Ya. Synthesis of 3-oxy-2-naphthoic acid anilide, catalyzed by phosphorus (III) compounds, in different environments. *Ukr. khim. zhurn.* 2023. **89**(3): 55.
6. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Catalysis with tetrabutoxytitanium in the reaction of substituted anilines with benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii*. 1989. **25**(9): 1945.
7. 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.
8. Shteinberg L.Ya. Catalysis in acylation reac-

- tions of arylamines with aromatic carboxylic acids. *Diss. cand. chim. nauk.* Moscow, 1988.
9. Guo Xiangrong, Zhuang Shaogong, Wang Cui, Guo Ziwen, Guo Xuecun, Li Houqiang, Zhao Haozhi, Xiong Laser, Zhu Haohui, Sun Jiangyan, Zhang Yunling. Method for synthesizing azoic coupling component AS-BI. Patent China CN102532035B (2014).
 10. Arndt O., Mees B., Tromich W., Dietz E. New crystal modification of 5-(2'-hydroxy-3-naphthoylamino)-benzimidazolone-(2), processes for its preparation and its use. EP0002747A1 (1981).
 11. Boyko V.D., Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Kondratov S.A., Salov B.V., Bochenkova K.A., Sakharova G.N. Method for obtaining arylides of 2-hydroxy-3-naphthoic acid. *Avt. svid.* USSR 1810331(1990).
 12. Weast R.C. (ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*. 69th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1988–1989. P. C–525.
 13. National Toxicology Program, Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-Toluidine-hydrochloride#section=Melting-Point>>
 14. Thermo Scientific Chemicals. <<https://www.fishersci.com/shop/products/p-anisidine-hydrochloride-99-thermo-scientific/AC401300050>>
 15. National Toxicology Program, Institute of Environmental Health Sciences, National Institutes of Health (NTP). 1992. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/O-Anisidine-hydrochloride#section=Physical-Description>>
 16. Shteinberg, L.Ya. Influence of the concentration of chlorine-containing condensing agents in the synthesis of anilides of carboxylic acids. *Ukr. khim. zhurn.* 2023. **89**(5): 23.
 17. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. *Chemical kinetics and catalysis. Uch. allowance for universities*. Moscow: Chemistry, 1985. [in Russian].
 18. Emanuel N.M., Knorre D.G. *Course of chemical kinetics*: Textbook for chemical faculty. Univ. Moscow: Visshaya shkola, 1984. [in Russian].
 19. Litvinenko L.M., Oleinik N.M. *Organic catalysts and homogeneous catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka, 1981. [in Russian].
 20. Akhadov Ya.Yu. *Dielectric properties of pure liquids*. Moscow: Chemistry, 1989. [in Russian].
 21. Davis M.M. *Acid-base Behavior in Aprotic Organic Solvents*. Monograph U.S. National Bureau of Standards, 1968. **105**: 129.
 22. Albert A., Sergeant E. *Ionization constants for acids and bases*. M.-L.: Khimiya, 1964. [in Russian].
 23. https://m.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb8190774.htm
 24. <https://m.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_ru_cb6191898.htm>
 25. Bender M., Bergerson R., Komiyama M. *Bioorganic chemistry of enzymatic catalysis*. Moscow: Mir, 1987. [in Russian].
 26. Charville H., Jackson D.A., Hodges G., Whiting A., Wilson M.R. The Uncatalyzed direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**: 5981.
 27. Charville H., Jackson D., Hodges G., Whiting A. The thermal and boron-catalysed direct amide formation reactions: Mechanistically understudied yet important processes. *Chem. Commun.* 2010. **46**(11): 1813.
 28. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation. *Tetrahedron*. 2002. **58**(11): 2155.
 29. Zhubanov B.A., Boyko G.I., Mukhamedova R.F. Organophosphorus acids – polycyclocondensation catalysts. *Vysokomol. soyed. Ser. B*. 1988. **30**(7): 548.
 30. Lundberg H., Adolfsson H. Hafnium-catalyzed direct amidation at room temperature. *ACS Catal.* 2015. **5**(6): 3271.

31. 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.
32. Galpern G.M., Kreshkov A.P., Teplova V.V., Sulpovar A.A., Seryanova S.E., Yanduganova N.P. Determination of anilides of carboxylic acids by potentiometric titration of non-aqueous solutions. *Zhurn. analytical khimii.* 1977. **32**(3): 586.
33. Shteinberg L.Ya. Influence of aniline concentration on the rate of benzanilide formation reaction catalyzed by tetrabutoxytitanium hydrolysis products. *Ukr. khim. zhurn.* 2017. **83**(12): 1.
34. Mastryukova T.A., Kabachnik M.I. Application of the Hammett equation with constants σ^p in the chemistry of organophosphorus compounds. *Uspechi khimii.* 1969. **38**(10): 1751.
35. *General Organic Chemistry*. Ed. Barton D. and Ollis W.D.V.3. (Moscow: Chemistry, 1982). [in Russian].
36. Hudson R. *Structure and mechanism of reactions of organophosphorus compounds*. (Moscow: Mir, 1967). [in Russian].
37. <<https://www.chembk.com/en/chem/5-Amino benzimidazolone>>
38. Bonchev P. *Complex formation and catalytic activity*. Moscow: Visshaya shkola, 1985. [in Russian].
39. Kupyrev A.A., Moscow V.V. Phosphorus organic compounds in reactions with quinones. *Uspekhi khimii.* 1987. **56**(11): 1799.
40. Ken Tamura, Elichi Tatsuya, Yochirou Kaneda, Natsuhiko Sano. Phosphorus-containing hydroquinone derivatives, process for their production, phosphorus-containing epoxyresins made by using the derivatives, flame-retardant resin compositions, sealing media and laminated sheets. Patent US 2003/0125433 A1 (2003).

Стаття надійшла 05.08.2023.

IDENTIFICATION OF TRIARYLMETHANE, PHTHALOCYANINE AND XANTHENE IN A MIXTURE OF DYES BY ELECTRON ABSORPTION SPECTROSCOPY.

Posilskyi O.O.¹, Artamonova H.V.^{1}, Trunova O.K.²*

¹*Kyiv Scientific Research Institute of Forensic Expertise of the Ministry of Justice of Ukraine,
6 St. The Brodsky family Street, 03057 Kyiv, Ukraine*

²*V.I.Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the National Academy of Sciences
of Ukraine,*

32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine

**e-mail: hanna1artamonova@gmail.com*

In the work, the qualitative composition and differentiation of 43 samples of ballpoint pen pastes of different colors was investigated (blue-violet – 29 samples, pink-violet – 3 samples, blue – 3 samples, black – 5 samples, green – 1 sample and red – 2 samples) by the method of electronic absorption spectroscopy. The results of the study showed that each paste can be distinguished by studying the nature of their absorption spectra, which arises due to the presence of different functional groups. It was established that most of the analyzed paste samples contain pigments based on triarylmethane, phthalocyanine, xanthene dyes or their mixture. Certain absorption maxima correspond to each type of dyes. The broad and most intense band at $\lambda \sim 590$ nm, which was detected for all samples, corresponds to triarylmethane dyes. The band at $\lambda \sim 670$ nm corresponds to phthalocyanine dyes. The presence of absorption bands in the green range ($\lambda \sim 520\text{--}560$ nm) indicates the presence of xanthene dyes in the composition of the pastes. Using the method of photoluminescence spectroscopy upon excitation of IR luminescence in the green region of the spectrum ($\lambda = 530$ nm) it is shown that 11 blue-violet, 5 black and one red pastes exhibit bright luminescence due to the presence of crystal violet and some other triarylmethane dyes in their composition. Weak luminescence was detected for three blue pastes. No luminescence response was observed for the other tested pastes, which is due to the presence of phthalocyanine dyes in these pastes, the absorption of which overlaps with the luminescence spectra of triarylmethane dyes. The obtained data can be used to create a reference base for identifying and differentiating the composition of ballpoint pen pastes of modern manufacturers and establishing their classification and identification differences.

Keywords: dyes, UV-Vis absorption spectroscopy, absorption spectra of solutions, ballpoint pen paste.

INTRODUCTION. The dynamics of the expansion of the stationery market and the variety of writing instruments increase the identification and diagnostic studies necessary for forensic investigations of document materials, especially when establishing their forgery. Despite the growing trend towards electronic communication, handwritten documents are still widely used in financial, legal and personal relationships. During the forensic investigation of writing materials (especially when establishing the forgery of documents), a common task is to establish their family (group) affiliation.

Most of the entries in the documents are made with ballpoint pens equipped with rods with colored paste. The component composition of pastes is diverse and in many cases is a commercial secret of the manufacturer, however, in industrial production, the composition of writing materials is quite standardized (ballpoint pen pastes of the same brand have the same chemical composition). Modern pen pastes are complex multicomponent mixtures consisting of various ingredients, most of which are organic compounds – dyes (or pigments), solvents, polymer resins, fatty acids, biocides, surfactants, corrosion inhibitors, thinners, emulsifiers, buffers and many other additives designed to improve characteristics (consistency, viscosity, polymerization, drying, etc.) [1–4]. Dyes in the composition of ballpoint pen pastes are, as a rule, in a solvent based on glycols or benzyl alcohol and make up to 50% of the total composition of pastes. Chemical analysis of ballpoint pen pastes can reveal useful information about their composition (the presence of organic and inorganic components), which, in turn, allows their group classification, differentiation, and also to establish the antiquity of the creation of documents [5–8].

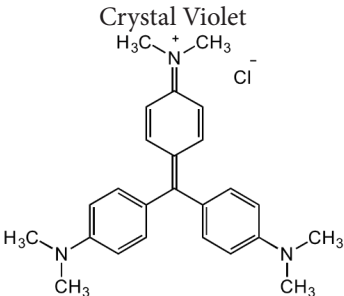
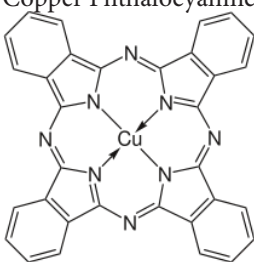
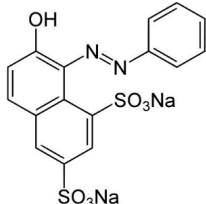
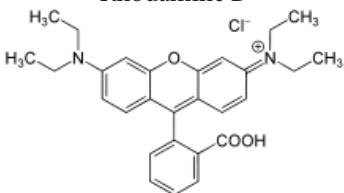
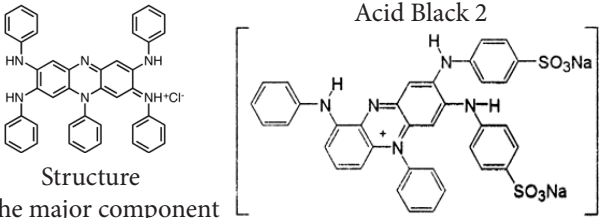
The expansion of the market of writing devices

and the lack of reference data on their composition necessitates the creation of a data array for the analysis and identification of samples of ballpoint pen pastes. Therefore, today it is relevant to conduct a study of ballpoint pen pastes of modern manufacturers using the methods of electronic absorption spectroscopy, which will allow obtaining information about the composition of their dyes and establishing their classification and identification differences.

Depending on the type of solvent and its interaction with the dye, dyes and/or pigments are produced. It is known from literary sources [9, 10] that dyes are, as a rule, organic compounds with conjugated aromatic structures that contain chromophores and auxochromes (aromatic systems, double bonds, bonds containing nitrogen, carbon atoms, oxygen or sulfur). In the composition of pastes, either one main component or a mixture of coloring substances can be used. The distinction between dyes in ballpoint pen pastes is considered based on the analysis of absorption spectra. The value of absorption coefficients is used to differentiate and identify dyes, and deviations from the reference values can allow us to evaluate the purity of the compound and the presence of even impurities of other dyes. Therefore, the method of UV–vis absorption spectroscopy is widely used to differentiate and identify a certain class of dyes in the study of ballpoint pen pastes. According to UV–vis absorption spectroscopy, the dyes of ballpoint pen pastes can be classified into different chemical classes, the most common of which are: triarylmethane (blue-violet, black pastes; $\lambda_{\max} = 550\text{--}625\text{ nm}$); phthalocyanine (blue-violet, black, green pastes; $\lambda_{\max} = 625\text{--}715\text{ nm}$); azo dyes (black, green pastes; $\lambda_{\max} = 385\text{--}480\text{ nm}$); xanthene (red pastes, $\lambda_{\max} = 540\text{--}560\text{ nm}$); azine dyes (black pastes, $\lambda_{\max} = 550\text{--}580\text{ nm}$) (Table 1) [2, 9–13].

Table 1.

Classification and examples of dyes used in ballpoint pen pastes.

№	Dye class	Structural fragments of dyes	Example
1.	Arylmethane dyes (mainly triarylmethane) are compounds in which hydrogen atoms are replaced by aryl rings (for example, common triarylmethane dyes are crystal violet, methyl blue, malachite green). Triphenylmethane dyes have relatively low light fastness and can decompose under the influence of light.	$-N=N-$, aryl rings	Crystal Violet 
2.	Phthalocyanine dyes contain a structure based on tetrabenzoporphyrane and form stable complexes with transition metals (for example, Copper Phthalocyanine, Solvent Blue 64). Most blue ballpoint pen pastes contain copper phthalocyanine. Phthalocyanine compounds are some of the dyes most resistant to the action of light and temperature of pastes.	Tetrabenzoporphyrane Cu(II)	Copper Phthalocyanine 
3.	Azo dyes contain an azo bond $-N=N-$, a benzene and naphthalene ring (for example, Acid Orange 10, Solvent Black 47, Reactive Red 180, etc.); azo dyes undergo photodegradation rather quickly and form isomers under the influence of temperature.	$-N=N-$, benzene, naphthalene structure	Acid Orange 10 
4.	Xanthene dyes contain a xanthene core. These include fluorescein, eosins and rhodamines. Xanthene dyes are usually fluorescent (yellow to pink or bluish-red in color). The light fastness of the chromophoric system of xanthene dyes is particularly low.	$-N=N-$, aryl rings	Rhodamine B 
5.	Azine dyes based on nigrosine are acid dyes belonging to the class of azines (pyridines) or anilines (aminobenzene). They are used mainly in the composition of black pastes (for example, Acid Black).	Structure of the major component of dye nigrosin	Acid Black 2 

The most common among synthetic dyes are triarylmethane dyes due to their versatility and bright colors – from red/purple to blue/green. The chromophoric system of this class of dyes consists of three conjugated aromatic rings linked to a central carbon atom, while the exact color depends on the number and nature of the auxochromic groups. For example, methyl violet consists of a mixture of tetra-, penta-, and hexa-N-methyl para rosaniline, while crystal violet contains only N-hexamethyl pararosaniline. Methyl blue, also known as Acid Blue 93, is characterized by three benzenesulfonyl substituents on the amine groups, which ensure its good solubility in water. It is the presence of various chromophonic groups (conjugated aromatic system and/or conjugated rings) in the dye molecule that allows them to be recognized by analyzing absorption spectra by the intensity of the absorption bands and the position of the maximum of the absorption wave. [14, 15].

The differentiation of specific dyes within their chemical class based on the results of UV-vis absorption spectroscopy is in most cases complicated due to the low informativeness and closeness of their spectra, however, it allows differentiation of pastes that have the same qualitative, but different quantitative composition of dyes [16, 17]. It should also be noted that the analysis of a specific dye in the strokes of ballpoint pen pastes in documents according to the UV-vis absorption spectroscopy is quite problematic, since the influence on the records of various factors (temperature, radiation, humidity, etc.) that can cause changes in the structure of dyes and, accordingly, in their absorption spectra, is unknown [8].

The use of UV-vis absorption spectroscopy makes it possible both to study the qualitative

composition of the pastes under investigation and to establish the amount of each component in their composition, which makes it possible to conduct identification studies of writing materials.

The purpose of this study is to generalize the data of the analysis of strokes of ballpoint pen pastes of different colors in documents by the UV-vis absorption spectroscopy method. The obtained data can be used to create a reference base for the identification and differentiation of the composition of ballpoint pen pastes of modern manufacturers.

EXPERIMENT AND RESULTS DISCUSSION. For the analysis of modern writing materials, 43 samples of ballpoint pen pastes of different colors were used: blue-violet (29), blue (3), black (5), pink-violet (3), red (2), green (1).

Research on the presence or absence of luminescence of pastes in individual fragments of document images according to the degree of absorption or reflection of the IR range of the spectrum was carried out using the spectral luminescence magnifier «Regula 4177» ($\lambda=870-940$ nm) upon excitation of IR luminescence in the green region of the spectrum at $\lambda=530$ nm. The UV-vis absorption spectroscopy method was used to determine the qualitative composition of the dyes of the samples of ballpoint pen pastes under study. Using a scalpel, parts of strokes of paste samples were cut from documents together with paper fibers. Dimethylformamide (DMF) was used as a solvent for extracting pastes (pH=6) due to its effectiveness in dissolving most ballpoint pen inks. DMF solutions with pH = 6 were obtained by adding formic acid dropwise. pH was measured on a Thermo Scientific Orion Star A111 Benchtop Meter. The absorption spectra of extracts of

strokes of samples 1–43 were recorded on a Shimadzu 2600 spectrophotometer in the visible region of the spectrum (250–750 nm) in quartz cuvettes ($l = 1$ cm).

For research, all samples were divided into 6 groups depending on the color of the paste (Table 2).

Table 2.

Spectral and luminescent properties of ballpoint pen paste samples.

№ sample	Presence of fluorescence	$\lambda_{\max}$ (nm), visible area	Primary dye class
Blue-violet pastes			
1	+	597.5, shoulder ~ 550	Triarylmethane
2, 6	+	592, shoulder e ~ 550	
3	+	595, shoulder ~ 550	
4	+	593, shoulder ~ 550	
5, 8, 11	+	590, shoulder ~ 550	
7	+	592.5, shoulder ~ 550	
9	+	590.5, shoulder ~ 550	
10	+	589, shoulder ~ 550	
12	–	595, 671, shoulder ~ 710	A mixture of triarylmethane and phthalocyanine
13	–	595, 670 nm, shoulder ~ 710	
14	–	592, 671, shoulder ~ 710	
15	–	592.5, 671, shoulder ~ 710	
16	–	589.5, 670.5, shoulder ~ 710	
17	–	590, 671, shoulder ~ 710	
18	–	593, 671, shoulder ~ 710	
19, 25	–	591.5, 670.5, shoulder ~ 710	
20	–	591.5, 671, shoulder ~ 710	
21, 28	–	591.5, 671.5, shoulder ~ 710	
22	–	592.5, 670.5, shoulder ~ 710	
23	–	593, 671, shoulder ~ 710	
24	–	593.5, 671, shoulder ~ 710	
26	–	593, 671.5, shoulder ~ 710	
27	–	591.5, 671, shoulder ~ 710	
29	–	596.5, 669, shoulder ~ 710	

Table 2.

Blue pastes			
30	weak	595.5, 668.5	Phthalocyanine
31	weak	598.5, 669	
32	weak	597.5, 670	
Pastes are black			
33	+	420, 595	Triarylmethane
34	+	421.5, 591	
35	+	421, 589	
36	+	587.5	
37	+	421, 594.5	
Pink-purple pastes			
38	+	562, 670, shoulder ~ 520	A mixture of triarylmethane and xanthene
39	+	561.5, 671, shoulder~520	
40	+	561.5, shoulder ~ 710	
Red pastes			
41	–	446.5, 536, shoulder ~ 497	Xanthenic
42	+	444, 559, shoulder ~ 520	
Green pastes			
43	–	605, 671, shoulder ~ 445	A mixture of triarylmethane and phthalocyanine

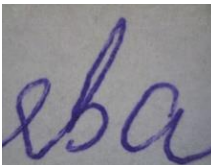
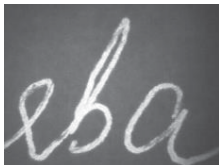
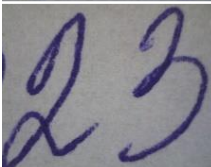
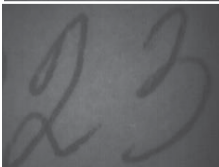
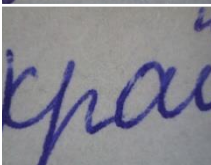
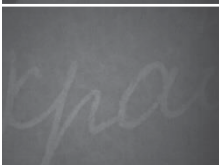
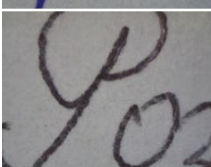
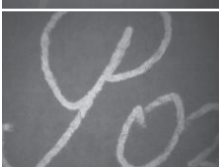
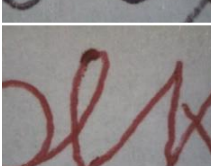
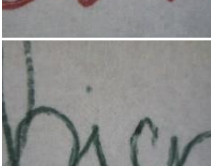
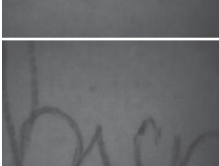
Based on the results of research into the luminescent properties of experimental samples (Table 3), it was established that 11 blue-violet pastes (samples 1–11), 5 black pastes (samples 33–37) and one red paste (sample 42) exhibit quite bright luminescence, and 3 blue pastes (samples 30–32) – a weak one. No luminescent response was observed for other pastes (samples 12–29, 41, 43).

An interesting fact is that the samples of blue-violet pastes behave differently in IR ra-

diation: sample 1 has luminescent activity, and sample 12 does not. Obviously, this is due to the different composition of the pastes. The IR luminescence of sample 1 is provided by the presence of crystal violet and some other triarylmethane dyes in its composition. Sample 12 contains a phthalocyanine dye, which leads to the quenching of the luminescence of the sample due to the overlapping of the absorption of the phthalocyanine dye and the luminescence of triarylmethane dyes [18].

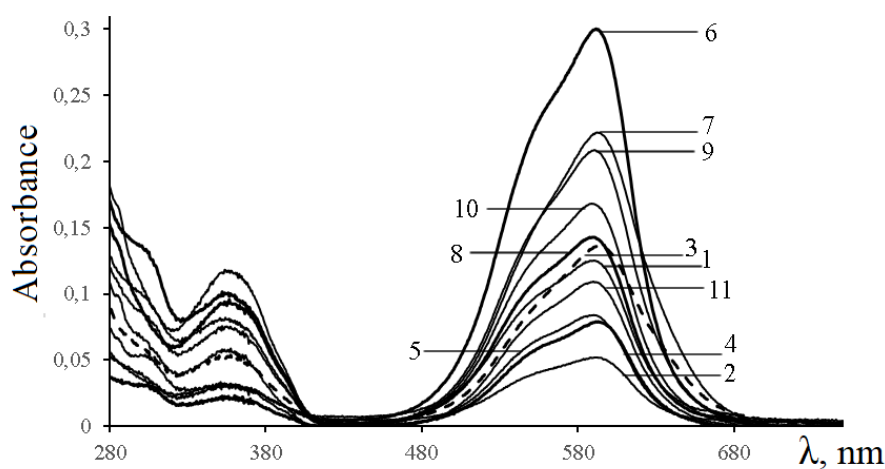
Table 3.

Examples of luminescence of selected samples of paste strokes.

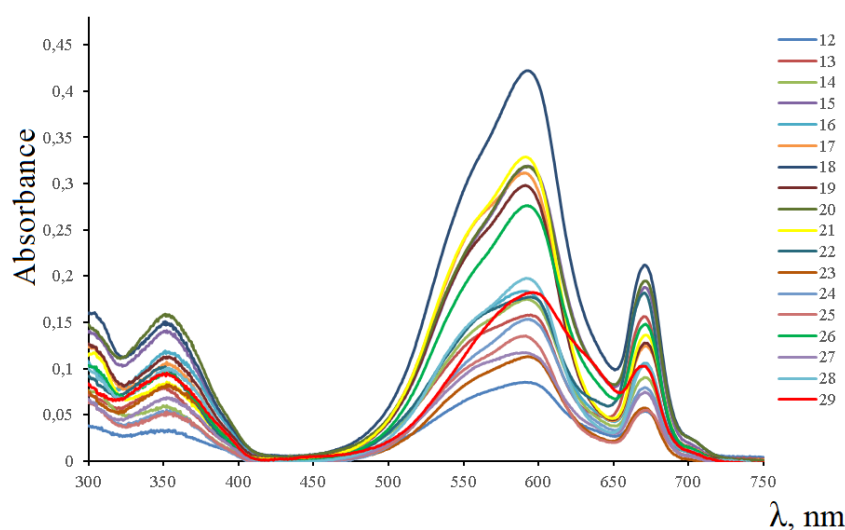
№ sample	The color of the paste	Photo in white light	Photo in IR rays
1	Blue-violet		
12	Blue-violet		
30	Blue		
34	Black		
41	Red		
43	Green		

The in Figures 1–3 show electronic absorption spectra of dye extracts of ballpoint pen pastes in DMF. UV–vis absorption spectra of blue-violet pastes have a similar appearance and are characterized by the presence of pronounced maxima in the UV region at $\lambda_{\max} \sim 365$ nm and in the visible region at $\lambda_{\max} \sim$

590 nm with a pronounced shoulder in the region of 550–600 nm. The peak positions are typical of the class of triaryl-methane dyes, such as methyl violet and its analogue crystal violet. Thus, the spectrum of standard methyl violet (95% purity), taken by us under the same conditions, has $\lambda_{\max} = 597$ nm and a shoulder



a



b

Fig. 1. UV-VIS spectra of extracts of blue-purple ballpoint pen strokes: samples 1–11 (a), samples 12–29 (b). The color of the absorption band corresponds to the sample number.

at 550 nm. It should be noted that the spectrum of sample 3 has a slightly different shape, which differs from the rest of the pastes. Upon microscopic examination of sample 3, it was established that the strokes of the blue-purple paste contain clusters of black dye, that is, this

paste is not a single-component one, but contains a mixture of arylmethane dyes and/or azo dyes. In addition, the possibility that the storage conditions of the document led to partial decomposition of the dye is not excluded.

In the UV-vis absorption spectra of the

pastes of samples 12–29 compared to samples 1–11, the absorption maxima in the UV region have a hypsochromic shift of ~25 nm and, in addition, another maximum appears in the visible region at $\lambda_{\max}$ ~670 nm with a shoulder at ~710 nm. The appearance of the last band is due to the presence of phthalocyanine and/or arylmethane dyes in the composition of the pastes. Thus, according to [19, 20], the characteristic absorption spectrum of phthalocyanine dyes consists of a band in the region of 325–350 nm and an intense peak at ~700 nm. However, slight differences in the position of the absorption maxima and the uniform shape of the spectra of the studied samples of blue-violet pastes suggest that they contain similar components of coloring substances that have a slight difference in structure.

The blue pastes (samples 30–32) have two absorption bands in different ranges: a narrow intense band with $\lambda_{\max}$ ~ 350 nm and a less intense broad band split into 2 components (Q-band) with $\lambda_{\max}$ at 600 and 670 nm (Fig. 2, a). The Q band is characteristic of the phthalocyanine macrocycle and is responsible for the color of the dye. Its presence in the UV–vis absorption spectra is due to π – π^* transitions in the cyclic aromatic system. In addition, in the absorption range of the Q-band, changes in the spectra can be associated with the presence of dimers of phthalocyanines formed by the interaction of molecules through delocalized π -electrons and hydrogen bonds [21].

The spectra of the samples of black ballpoint pen pastes (Fig. 2, b) in the visible region have one broad structured band, the absorption maximum of which occurs in the range of 587.5–595 nm with a higher energy shoulder at ~ 550 nm. The general form of the spectra and the shape of the lines are similar to the

most studied triarylmethane dye – crystal violet [22]. It should be noted that for all studied samples there is no significant difference in the frequency of maximum absorption, but for samples 33, 35 the intensity of absorption increases significantly, which may be due to an increase in the concentration of the dye in the specified samples, or its aggregation.

The spectra of the samples of pink-violet ballpoint pen pastes (Fig. 3, a) have absorption bands exclusively in the visible region with $\lambda_{\max}$ at ~ 560 nm and a well-defined shoulder at ~ 520 nm, although a peak at 670–67 nm appears in samples 38 and 39, the intensity of which is almost 6 times lower than for the 560 nm band. Probably, the pink color of these samples is due to the presence of xanthene dye rhodamine B ($\lambda_{\max}$ rhodamine = 556 nm [23]) in the composition of the pastes. The absorption bands in the range of 520–560 nm are caused by n – n^* transitions between lone electron pairs and n -bonded electrons of the benzoid structure of rhodamine B with increasing ring conjugation with the opening of the five-membered lactone ring [23, 24]. A small additional band at 670 nm can be identified as a band belonging to a phthalocyanine compound (probably Blue 38 dye) that gives the pastes a purple tint. That is, the color of the samples of pink-purple pastes is due to the presence of a mixture of xanthene and phthalocyanine dyes in their composition.

In the UV-VIS spectra of the green paste, the band in the region of 600–710 nm is split into two components ($\lambda_{\max I}$ = 605 nm, $\lambda_{\max II}$ = 671 nm) and has a small shoulder at 708 nm. This indicates that the green paste contains phthalocyanine dyes such as Copper Phthalocyanine, Solvent Blue 64, as well as blue triarylmethane dyes (Crystal Violet, Methyl Blue).

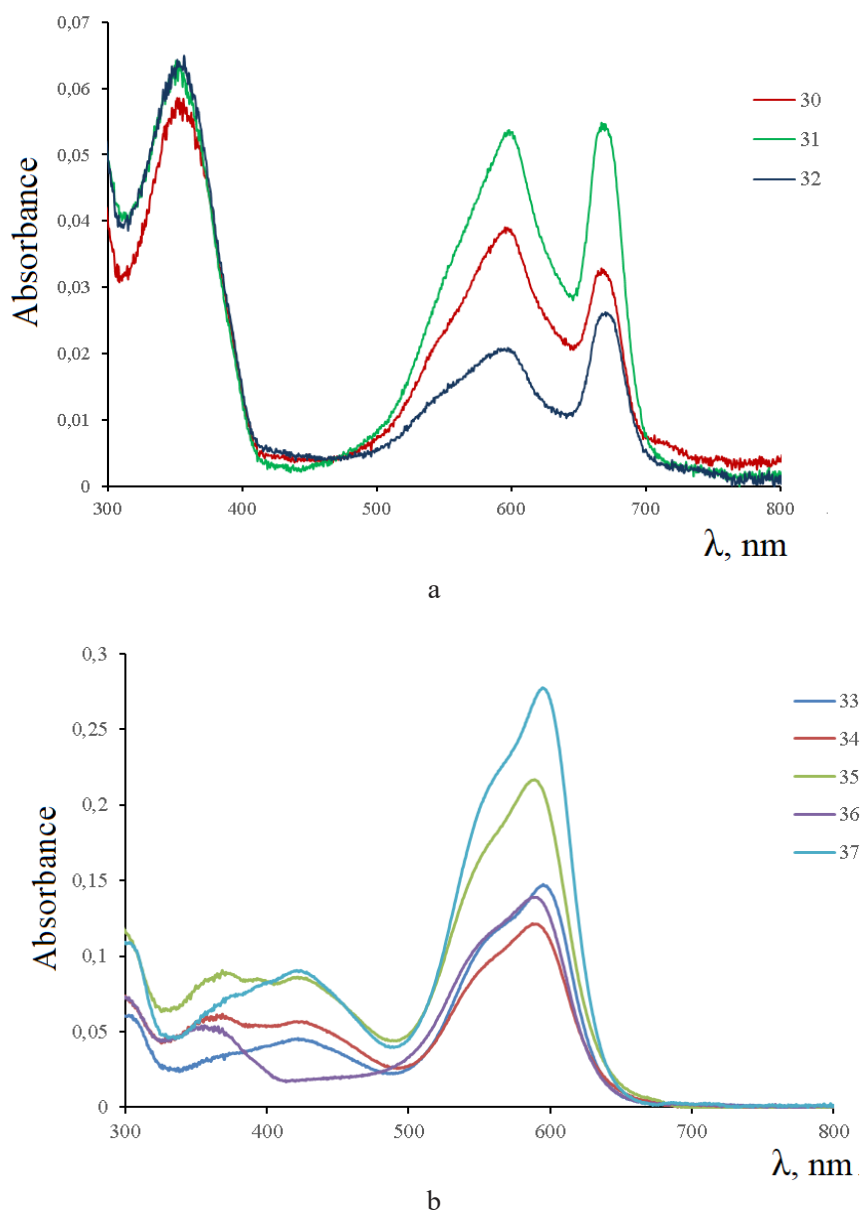


Fig. 2. UV-VIS spectra of extracts of blue (a) and black (b) ballpoint pen strokes (samples 30–32 and 33–37, respectively). The color of the absorption band corresponds to the sample number.

Low-intensity bands at ~ 450 nm are also observed for all three samples (Table 1), which is probably due to the presence of a yellow component molecularly similar to tartrazine

in the composition of the pastes [25]. At the same time, the combination of blue and yellow dyes determines the green color of the paste of sample 43.

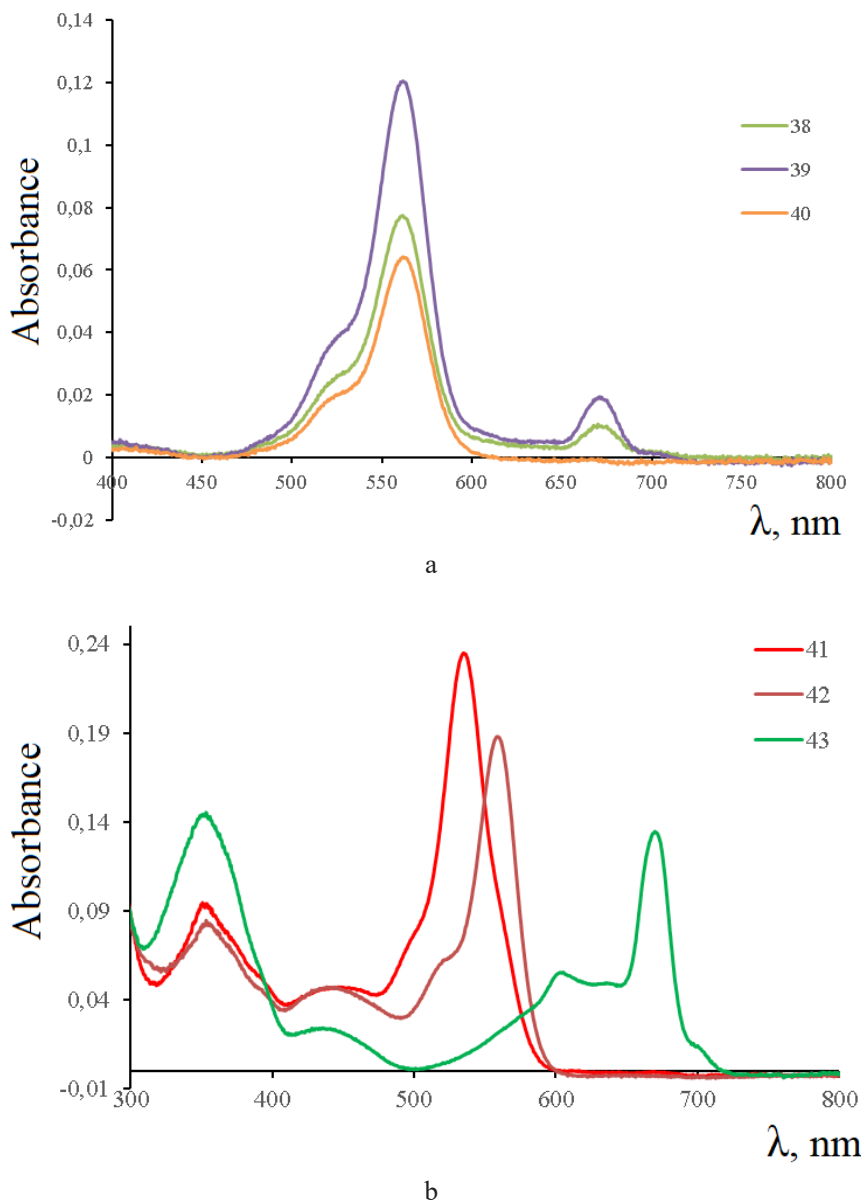


Fig. 3. UV-VIS spectra of extracts of pink-purple (a), red and green (b) ballpoint pen strokes (samples 38–40 and 41–43, respectively). The color of the absorption band corresponds to the sample number.

CONCLUSIONS. Using the method of electronic absorption spectroscopy, the qualitative composition and differentiation of 43 samples of ballpoint pen pastes of different colors was investigated. The UV-Vis characteristics of the

main paste dyes were determined. A comparison of the spectra showed that the main absorption maxima relate to different structural and group affiliations of the dyes and depend on their chemical characteristics. It has been

proven that most of the analyzed pastes contain dyes based on triarylmethane, phthalocyanine, xanthene dyes or their mixture. The obtained data are useful for conducting research on ballpoint pen pastes to identify classification and identification differences and will be included in the spectrum database of ballpoint pen pastes for further diagnosis and identification of pastes received for research.



ACKNOWLEDGEMENT. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Justice of Ukraine within the scope of the research work of the Kyiv Scientific Research Institute of Forensic Expertise «Development of a methodology for determining changes in the chemical composition of dyes over time in the presence of crossing requisites».

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТРИАРИЛМЕТАНУ, ФТАЛОЦІАНІНУ ТА КСАНТЕНУ В СУМІШІ БАРВНИКІВ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОЇ АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

**О. О. Посільський¹, Г. В. Артамонова^{1*},
О. К. Трунова²**

¹Київський науково-дослідний інститут
судових експертиз,

вул. Сім'ї Бродських, 6, Київ 03057, Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,

просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ
03142, Україна

*e-mail: hanna1artamonova@gmail.com

У роботі досліджено якісний склад та проведено диференціацію 43-х зразків паст кулькових ручок різного кольору (синьо-фіолетового – 29 зразків, рожево-фіолетового – 3 зразки, синього – 3 зразки, чорного – 5 зразків, зеленого – 1 зразок та червоного – 2 зразки) методом електронної спектроскопії поглинання. Результати дослідження показали, що кожену пасту можна відрізнити, вивчаючи характер спектрів їхнього поглинання, яка виникає через присутність

різних функціональних груп. Встановлено, що більшість проаналізованих зразків паст містять у своєму складі пігменти на основі триарилметанових, фталоціанінових, ксантенових барвників або їхні суміші. Кожному типу барвників відповідають певні максимуми поглинання. Широка та найбільш інтенсивна смуга – при $\lambda \sim 590$ нм, яку виявлено для всіх зразків, – відповідає триарилметановим барвникам. Смуга при $\lambda \sim 670$ нм відповідає фталоціаніновим барвникам. Наявність смуг поглинання у зеленому діапазоні ($\lambda \sim 520\text{--}560$ нм) свідчить про наявність у складі паст ксантенових барвників. Із використанням методу фотолюмінесцентної спектроскопії при збудженні ІЧ-люмінесценції в зеленій області спектру ($\lambda = 530$ нм) показано, що 11 синьо-фіолетових, 5 чорних та одна червона пасти проявляють яскраву люмінесценцію через присутність в їхньому складі кристалічного фіолетового та деяких інших триарилметанових барвників. У трьох пастах синього кольору виявлено слабку люмінесценцію. В інших досліджуваних пастах люмінесцентного відгуку не спостерігали, що пов'язано з наявністю в цих пастах фталоціанінових барвників, поглинання яких перекриваються зі спектрами люмінесценції

триарилметанових барвників. Одержані дані можна використати для створення довідкової бази для ідентифікації і диференціації складу паст кулькових ручок сучасних виробників та встановлення їхніх класифікаційних та ідентифікаційних відмінностей.

Ключові слова: барвники, електронна спектроскопія поглинання, спектри поглинання розчинів, паста кулькової ручки.

REFERENCES

1. Chen H., Meng H., Cheng K. A survey of methods used for the identification and characterization of inks. *Forensic Science Journal*. 2002. **1** (1): 1–14. ISSN:1556–4029.
2. Brunelle R.L., Crawford K.R. *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. (Charles C Thomas Publisher, 2003).
3. Ezcurra M., Góngora J.M., Maguregui I., Alonso R. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Science International*. 2010. **197** (1–3): 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.11.013>
4. Allen M. J. *Foundations of forensic document analysis: theory and practice*. (John Wiley & Sons, 2015).
5. Aginsky V.N. Some new ideas for dating ballpoint inks- a feasibility study. *Journal of Forensic Sciences*. 1993. **38** (5): 1134–1150. <https://doi.org/10.1520/JFS13517J>.
6. Weyermann C., Almog J., Bügler J., Cantu A.A. Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic science international*. 2011. **210** (1–3): 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2011.01.034>.
7. Calcerrada M., García-Ruiz, C. Analysis of questioned documents: a review. *Analytica chimica acta*, 2015. **853**:143–166. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.057>.
8. Cantu A.A. On the behavior of certain inking curves. *Forensic science international*. 2017. **278**: 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.07.011>.
9. Zollinger H. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. (John Wiley & Sons, 2003).
10. Ziarani G.M., Moradi R., Lashgari N., Kruger H.G. *Metal-free synthetic organic dyes*. (Elsevier, 2018).
11. Weyermann C., Kirsch D., Costa Vera C., Spengler B. Evaluation of the photodegradation of crystal violet upon light exposure by mass spectrometric and spectroscopic methods. *Journal of forensic sciences*. 2009. **54** (2): 333–345. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2008.00975.x>.
12. Nag A., Goswami D. Solvent effect on two-photon absorption and fluorescence of rhodamine dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009. **206** (2–3): 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.06.007>.
13. Myheev Yu.A., Guseva L.N., Ershov Yu. A., Zaikov G.E. Optical spectra of individual molecules of phthalocyanine chromogens. *J. Chemical Physics and Mesoscopy*. 2007. **9** (4): 415–421. ISSN 1727-0227 (Print). [in Russian].
14. Gessner T., Mayer U. Triarylmethane and diarylmethane dyes. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (2000). https://doi.org/10.1002/1435600.a27_179.
15. Degano I., Sabatini F., Braccini C., Colombini, M. P. Triarylmethine dyes: Characterization of isomers using integrated mass spectrometry. *Dyes and Pigments*. 2019. **160**: 587–596. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.046>.
16. Hora I.V., Kolesnyk V.A., Popovich I.I. Current issues of forensic examination of documents. *Scientific Bulletin of the Uzhhorod National University. Series: Law*. 2023. **2**(75):163–170. <https://doi.org/10.24144/2307-3322.2022.75.2.26>

17. Shevchenko T.N., Temerdashev Z. A., Kiseleva, N.V. Identification and determination of aromatic dyes in ballpoint pen inks by HPLC with spectrophotometric and mass spectrometric detection. *Analytics and Control*. 2012. (3): 232–239. ISSN: 2073–1442 (Print). <http://hdl.handle.net/10995/42557>. [in Russian].
18. Gawad A.A., Salama T.M., Ibrahim I., Meshref M., Mohamed G.G., Zedan A.F. Alleviating Luminescence and Quenching toward Discrimination of Ballpoint Pen Inks Using Spectroscopy and Chromatography Techniques. *Applied Sciences*. 2023. **13** (16): 9300. <https://doi.org/10.3390/app13169300>
19. Bundina N.I., Galpern M.G., Derkachev V.M., Kopranenkov V.N. *Electronic absorption spectra of phthalocyanine and related compounds*. (Cherkasy, 1989). [in Russian].
20. Bunin D.A., Ndebele, N., Martynov A.G., Mack J., Gorbunova Y.G., Nyokong T. Low-Symmetry Phthalocyanines Bearing Carboxy-Groups: Synthesis, Spectroscopic and Quantum-Chemical Characterization. *Molecules*. 2022. **27** (2): 524. <https://doi.org/10.3390/molecules27020524>.
21. Farag A.A.M. Optical absorption studies of copper phthalocyanine thin films. *Optics & Laser Technology*. 2007. **39** (4): 728–732. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2006.03.011>.
22. Lewis L.M., Indig G. L. Solvent effects on the spectroscopic properties of triarylmethane dyes. *Dyes and pigments*. 2000. **46** (3): 145–154. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(00\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(00)00049-8).
23. Shabir G., Saeed A. Solvent free, one pot synthesis of symmetric xanthene dyes and their electrochemical study. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2016. **61** (2): 2907–2912. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072016000200012>.
24. Mielgo I., Moreira M.T., Feijoo G., Lema J.M. A packed-bed fungal bioreactor for the continuous decolourisation of azo-dyes (Orange II). *Journal of biotechnology*. 2001. **89** (2–3): 99–106. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00319-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00319-4).
25. Bhowmik B.B., Ganguly P. Photophysics of xanthene dyes in surfactant solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2005. **61** (9): 1997–2003. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.07.031>.

Стаття надійшла 09.08.2023.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ КОНТРОЛЮ СТАНУ ЕЛЕКТРОДІВ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ

О. Л. Рябокін^{*}

¹Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 38 А, Київ 03680, Україна
Email: olegriabokin@gmail.com

В огляді наведено аналіз сучасних фізичних моделей пористого електрода з точки зору можливостей спектроскопії електрохімічного імпедансу для оцінювання стану електродів хімічних джерел струму. Доведено, що за умов наявності неоднорідного перенесення речовини з урахуванням глибини електрода можливим є не тільки розроблення нових пористих електродів для певного застосування, а й контроль стану електрохімічних систем із використанням методу СЕІ. Розглянуто практичне використання певних моделей для урахування впливу температури, хімічних процесів, що призводять до руйнування пор та зміни їхньої геометрії та оцінювання механічного руйнування електродів.

Ключові слова: пористий електрод, електроліт, провідність, ємність, спектроскопія електрохімічного імпедансу.

ВСТУП. У сучасних електрохімічних пристроях найбільш поширеними є пористі електроди. Добре відомо, що мікроструктура пористих електродів відіграє ключову роль у визначенні потужності та терміну служби хімічних джерел струму [1, 2]. Це зумовлено тим, що ефективні транспортні властивості, а саме йонна та електронна провідність разом із дифузією є основними функціями мікроструктурних властивостей, таких як пористість, архітектура каналів і морфологія поверхні електродів [3–6]. Саме зміна цих параметрів є основою втрати електрохіміч-

них властивостей електродів та потужності хімічних джерел струму загалом. Крім цього, поява різних технологій відновлюваної енергії розширює науковий зміст пористих середовищ, викликаючи сплеск інтересу до розуміння багатомасштабних, багатofазних, багатокомпонентних (нейтральних і заряджених) транспортних процесів, які пов'язані з різними об'ємними та міжфазними реакціями [4,7, 8]. Заряджена межа розподілу електрод/електроліт бере участь у складній взаємодії між транспортуванням заряду в твердій матриці та в розчині

електроліту. Взаємодії створюють додаткові труднощі для вирішення проблеми, але також відкривають нові можливості. По-перше, тепер ми можемо «зондувати» пористий електрод за допомогою електричних сигналів. Особливу увагу як метод контролю привертає спектроскопія електрохімічного імпедансу (CEI), яку широко використовують як неінвазивний інструмент визначення характеристик *in situ* для дослідження багатофазного (електронного, іонного, газоподібного) транспорту та реакцій зв'язку між фазами в пористих електродах. У своїй стандартній формі метод CEI накладає на досліджуваній пористий електрод синусоїдальне збурення напруги з невеликою величиною $5 \sim 20$ мВ і кутовою частотою, вимірює струм, що утворюється в результаті реакцій і транспортних процесів, які «активуються» збуренням, а потім обчислює характеристику імпедансу за допомогою перетворення Фур'є. Змінюючи збурення напруги або струму у широкому діапазоні частот, який на сьогодні легко поширюється на десять порядків, можна «досліджувати» фізико-хімічні процеси, які зацікавлюють [9]. Але наявність технічних можливостей не є єдиною умовою для отримання достовірних результатів, потрібна ще й коректна інтерпретація даних CEI, яка потребує наявності певних теоретичних моделей. Саме моделі значною мірою визначають тип і кількість інформації, яку можна отримати за результатами вимірювань. Основою багатьох досліджень у цьому напрямку є фізичні моделі, які на відміну від моделей електричних ланцюгів є більш фундаментальними. В основі багатьох фізичних моделей знаходиться класична модель де Леві [10], яка в сучас-

них дослідженнях розвивається в трьох напрямках: нові фізико-хімічні процеси, лікування структурних дефектів і врахування високих порядків пористих середовищ. Наявність чіткого математичного апарату дозволяє розвинути теорію імпедансу пористих електродів та розробити практичний підхід до оцінювання ступеня руйнування електродів та строку робочого стану хімічних джерел струму. Тому методом огляду стало сучасне використання фізичних теоретичних моделей в прикладних аспектах оцінювання робочого стану хімічних джерел струму та ступеня руйнування електродів у процесі експлуатації.

Вплив межі електрод/електроліт на транспорт речовини за електрохімічної реакції

Пористі електроди знаходять численні промислові застосування насамперед тому, що вони сприяють щільному контакту матеріалу електрода з розчином і, можливо, з газоподібною фазою. Будова та склад межі поділу пористий електрод/електроліт впливає на наступні процеси при роботі хімічних джерел струму: 1. Регулює швидкість гетерогенної електрохімічної реакції за рахунок зміни ефективної площі поверхні. 2. Сприяє реалізації двошарової адсорбції, що становить основу для нового процесу розподілу зарядів, який відповідає за циклічність електродного потенціалу. Так само, як і в звичайному розчині електроліту, у твердому електроліті велике значення має будова та транспортування заряду через зони міжфазного контакту. 3. Сприяє збереженню реагентів, які беруть участь в електродній реакції в розчині близько до поверхні електрода. Це дозволяє отримувати стійкі заряд-розрядні показники елек-

трохімічної комірки з високою швидкістю. 4. Пористий електрод також виконує функції очищувача електроліту від продуктів реакції за рахунок реалізації проточного електрода. Це більше стосується непровідних реагентів із низьким рівнем розчинності. 5. Можливість використання декількох твердих фаз (у хімічних джерелах струму) або газової фази (у паливних елементах), які можна включити до електрохімічної системи або утворювати нові реагенти, які можуть розчинятися і просочуватися через пористий електрод. 6. Компактність пористих електродів може зменшити омичне падіння потенціалу за рахунок зменшення відстані, яку повинен проходити транспорт заряду [11–14]. Це має очевидні переваги у зменшенні енергетичних втрат у батареях і паливних елементах за рахунок усування побічних реакцій, забезпечуючи потенційний контроль для бажаного процесу. Наявність об'ємної компоненти в пористому електроді викликають невід'ємні ускладнення у місці контакту електрода з електролітом, а саме – омичне падіння потенціалу і маси активної речовини, яка бере участь в електрохімічній реакції. Перенесення речовини відбуваються як послідовно, так і паралельно до електрода без можливості їхнього відокремлення [15]. Тому розвиток теоретичних знань відносно електродних процесів в умовах наявності неоднорідного перенесення речовини з урахуванням глибини електрода є сучасним та актуальним завданням для розроблення методів проектування пористих електродів щодо певного застосування таким чином, щоб максимізувати їхню ефективність та стійкість до струмових навантажень у сучасних пристроях отримання та збереження енергії.

Макроскопічні моделі пористих електродів

Пористі електроди складаються з пористих матриць однієї реактивної речовини, що є електронним провідником, або суміші твердих речовин, до складу яких входять, по суті, непровідні, реакційноздатні матеріали на додачу до електронних провідників. Розчин електроліту проникає у порожнини пористих матриць, де у певний час може бути великий спектр реакції в межах пор. Їхній розподіл буде залежати від фізичної структури, провідності матриці та електроліту та від параметрів, що характеризують самі електродні процеси. Для проведення теоретичного аналізу такого комплексу необхідно встановити модель, яка враховує суттєві особливості фактичного електрода без урахування геометричних деталей [16, 17]. Модель використовує параметри, які отримують завдяки простим вимірюванням фізичних показників. Наприклад, пористий матеріал довільний, випадковий. Структуру може характеризувати її пористість, середня площа поверхні на одиницю об'єму, середній об'ємний опір і т. п. Аналогічно можна використовувати середній об'ємний питомий опір для опису електролітичної фази у порожнечах. Тоді відповідна модель містить середні значення різних змін фізичних параметрів по ділянці електрода, які є невеликими відносно габаритних розмірів, але є великими порівняно зі структурою пор. У такий моделі стає можливою оцінка швидкості реакцій і утворення подвійного електричного шару у порах із точки зору переданого струму на одиницю об'єму. У сучасних моделях представляють структуру пористого електрода з прямими порами, що розташовані перпендикулярно до зовнішньої грані електрода, і одне розмірне

наближення введено та обґрунтовано на основі малого діаметра пори порівняно з її довжиною. Відома модель де Леві [10] є найбільш наближеною до макроскопічної моделі, але має параметри, такі як коефіцієнт дифузії з іншим фізичним сенсом. Стандартна модель де Леві, незважаючи на свою простоту, фіксує суттєву характеристику відповіді імпедансу пористих електродів, тобто лінію 45° у високочастотному діапазоні на діаграмі Найквіста (рис.1), фізичним значенням якого є частотна залежність електрохімічних процесів на певній ділянці поверхні.

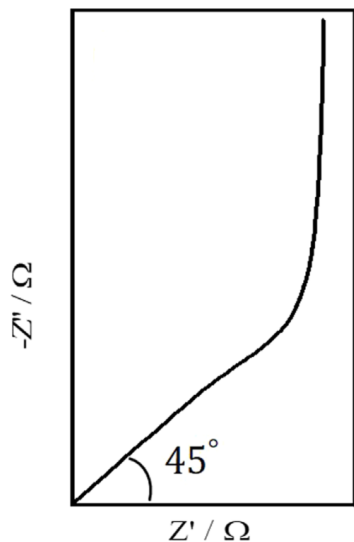


Рис. 1. Вигляд модельного спектра імпедансу для пористого електрода в координатах Найквіста [6].

Fig. 1. View of the model impedance spectrum for a porous electrode in Nyquist coordinates [6].

Це є ознакою пористих електродів. Крім цього, справжня частина низькочастотного імпедансу є простою, що забезпечує простий підхід до вимірювання іонної провідності електроліту та параметрів структури пор. Проте повне усвідомлення припущень

моделі де Леві повинно бути присутнім у практичних застосуваннях, і вони є: 1 – пористий електрод розглядають як сукупність паралельно з'єднаних одновимірних і однорідних за транспортними, міжфазними і структурними властивостями циліндричних пор; 2 – межа розподілу електрод/електроліт є суто ємністю ПЕШ. Реакцію перенесення заряду не розглядають. Це припущення справедливе для пористих електродів справжніх суперконденсаторів, але не для пористих електродів літій-іонних батарей (ЛІБ), де відбуваються реакції інтеркаляції/деінтеркаляції [6, 18, 19] і для пористих електродів паливних елементів із полімерним електролітом (ПЕ), де є кисень і відбуваються водневі реакції [20, 21]. Щоб дозволити використання моделі де Леві для пористих електродів ЛІБ, можна використовувати неінтеркалюючий електроліт або повністю відбиваючу стінку пор. Що стосується ПЕ, то вимірювання СЕІ слід проводити в зоні подвійного заряду за умов наявності газу H_2/N_2 ; 3 – стінка пор складається з матеріалів із нескінченною електропровідністю. Це припущення добре реалізовано в пористих електродах на основі вуглецю – підтримці для суперконденсаторів, ЛІБ та ПЕ. В іншому випадку слід враховувати опір, спричинений транспортом електронів у твердій фазі; 4 – в аксіальному напрямку лише міграцію іонів описують за допомогою закону Ома. Дифузійною іонів, зумовленою градієнтом концентрації, нехтують. Крім цього, не враховується вплив розподілу концентрації на міжфазну ємність. Це припущення навряд чи виконується в практичних ситуаціях, коли присутній транспорт речовини за наявності міжфазних реакцій. Подальший розвиток теоретичних підходів де Леві в мо-

делях Ньюмана [22], яка має елементи, що можна знайти в попередніх роботах Коулмана, Даніеля Бека, Ксенжека і Стендера, а також Ейлера і Нонненмахера [6, 23]. Уточнення, що введені Джонсоном та Ньюманом, дозволили отримати рівняння для відновлення подвійного електричного шару, що зробило можливим математичний опис проточних електродів зі зміною часових параметрів струму. Для більш ефективного використання часових параметрів змінного струму макроскопічна модель має переваги, тому що не враховує фактичну геометричну форму пор, а визначає потенціал у твердому провідному матричному матеріалі та потенціал в електроліті, що заповнює пори. Ці величини вважають безперервними функціями часу і координатами простору. Фактично електрод розглядають як суперпозицію двох континуумів: один представляє рішення, а інший – матрицю. У моделі обидва чинники присутні в будь-якій точці простору. Але у цій моделі є дискусійні математичні питання, що пов'язані з середнім значенням величини для уточнення їхньої природи, Даннінг [6, 23–25]. Усереднення має бути виконаним в елементі об'єму в межах електрода. Пористість розглядають як об'ємну частку порожнечі в межах елемента, яка заповнена розчином електроліту. Такий елемент також містить репрезентативні обсяги кількох твердих фаз речовин, які можуть бути присутніми. Такий підхід дозволяє використовувати інтегрування параметрів по поверхні електрода та отримувати середні значення струму, опору та ємності в межах електрода. Саме це стало основою використання спектроскопії електрохімічного імпедансу для оцінки стану електродів в електрохімічних джерелах струму.

Врахування гідрофобної частини в моніторингу руйнування поверхні пористих електродів у водних електролітах

Розберемо будову Zn-Mn хімічних джерел струму. Катод у цих батареях можна представити як гідрофобізований поруватий електрод, який складається з гідрофільних (діоксид мангану) та гідрофобних (сажа) матеріалів. Внутрішня частина такого електрода має три види пор: гідрофільні, що змочені водним розчином електроліту; гідрофобні, що заповнені зв'язуючим чи газом; та пори з гідрофільно-гідрофобними стінками. Завдяки цим порам (каналам) у такому електроді є можливим формування стійкої рівноваги капілярного тиску, яка утворює трифазний контакт водний електроліт – гідрофільний компонент електрода – учасник редокс-реакції (реагент), що й забезпечує роботу елемента. В процесі реакції підвищується концентрація гідрофобної частини на поверхні електрода, що призводить до зміни внутрішнього кінетичного режиму електрода завдяки зміні фазового складу контактуючих речовин. Дійсне рівняння, яке описує взаємозв'язок між ефективною змоченою поверхнею електрода та концентрацією гідрофобізатора, не узгоджується з даними експериментів [26] :

$$S_{ef} = (1 - C_{ef})S_0, \quad \text{де} \quad (1)$$

S_{ef} – ефективна змочена поверхня електрода, C_{ef} – концентрація гідрофобізатора, S_0 – ефективна змочена поверхня електрода за відсутності гідрофобізатора.

Вважається, що поляризацією в об'ємі поруватого електрода можна нехтувати за умов наявності нескінченного товстого електрода. В такому електроді падіння поляризації відбувається на відносно малій

ділянці, яка контактує з його фронтальною стороною. У випадку тонкого електрода (поляризація в об'ємі відмінна від нуля) поляризація падає на всьому його протязі. Таким чином у випадку товстого поруватого електрода зона реакції складає малу частку від його товщини, а у випадку тонкого електрода зони реакції товщину можна порівняти із зоною реакції. Якщо припустити, що тонкий поруватий електрод формується на поверхні товстого електрода за наявності різних пор, які впливають на внутрішній кінетичний режим роботи електрода, то згідно [5, 22, 27, 28] розподіл поляризації в середині такого електрода буде мати вигляд:

$$\frac{d^2\Psi}{d\chi^2} = \frac{\Delta^2}{L_k^2} \exp\Psi, \text{ де} \quad (2)$$

Ψ – безрозмірна наведена поляризація, яка дорівнює відношенню нахилу поляризаційної кривої b для гладенького електрода в координатах Тафеля, χ – наведена товщина електрода, яка дорівнює x/Δ (x – відстань від фронтальної поверхні, Δ – товщина електрода), L_k – характерна кінетична довжина:

$$L_k = \sqrt{k_{ef} b / i_0 S_{ef}}, \text{ де} \quad (3)$$

k_{ef} – ефективна електропровідність, i_0 – сила струму обміну.

Таким чином, зменшення ефективної змоченої поверхні електрода буде збільшувати характерну кінетичну довжину та в умовах $L_k = \Delta$ розподіл потенціалу на поверхні електрода буде мати вигляд наступної залежності: $\frac{d^2\Psi}{d\chi^2} = \exp\Psi(2 + \Psi)$, що в графічному вигляді буде таким (рис. 2):

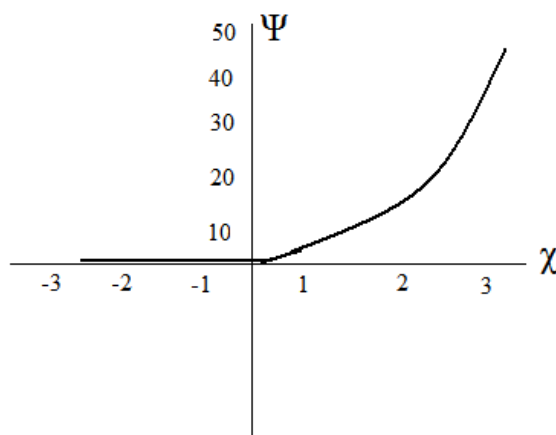


Рис. 2. Графічна залежність розподілу поляризації в середині поруватого електрода у випадку великої площі ефективної змоченої поверхні

Fig. 2. Graphical dependence of the polarization distribution inside of the porous electrode in the case of a large area of the effective wetted surface.

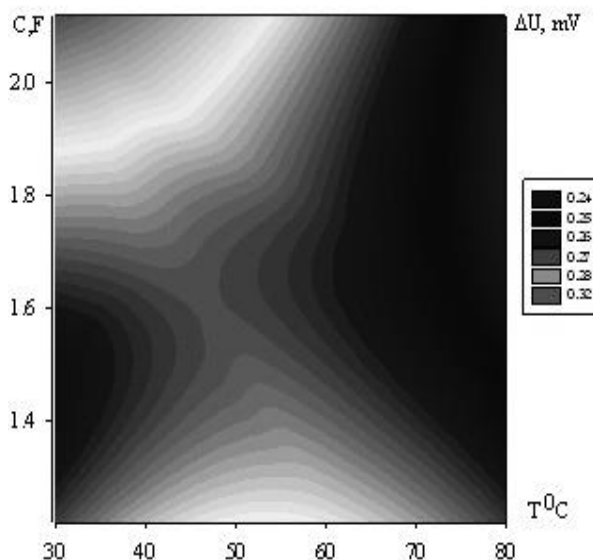
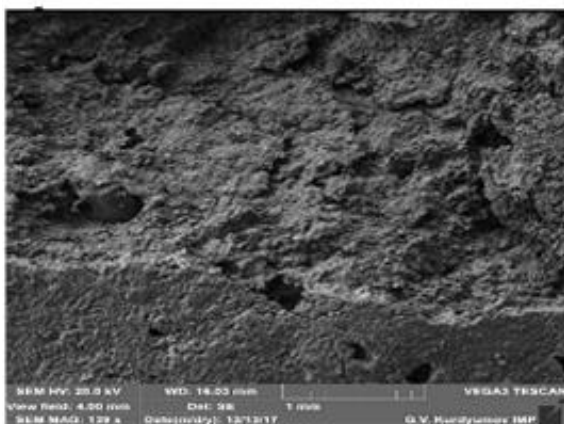


Рис. 3. Зміна ємності та падіння поляризації під впливом температури [29]

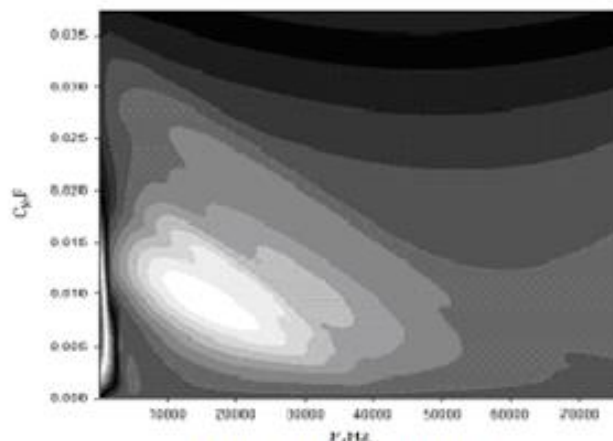
Fig. 3. Change in capacitance and drop in polarization under the influence of temperature [29].

З урахуванням досліджень [21–30], які встановили, що на змочування пор електрода розчином електроліту, зміну електропровідності та поляризації поверхні електрода впливають тільки гідрофільні пори та пори з гідрофільно-гідрофобними стінками, тоді при $\Delta \rightarrow 0$ навіть незначний зовнішній вплив може суттєво змінити нахил модельної кривої. Таким чином, при використанні спектроскопії електрохімічного імпедансу є можливим отримати інформа-

цію про наступні зміни в первинних джерелах струму: 1 – вплив температури, який призводить до зменшення змочених електролітом ділянок електрода, що впливають на значення ємності ПЕШ [10] (рис. 3); 2 – хімічні процеси, що призводять до руйнування гідрофільних пор та пор із гідрофільно-гідрофобними стінками, збільшення гідрофобного компонента на поверхні електрода; 3 – механічне руйнування електродів (рис. 4).



СЕМ зображення



СЕМ зображення

Рис. 4. Зміна ємності та дисперсії ємності при механічному руйнуванні пористого електрода порівняно з мікрофотографіями поверхні цього електрода [30]

Fig. 4. Change in capacitance and capacitance dispersion during mechanical destruction of a porous electrode in comparison with microphotographs of the surface of this electrode [30]

Використання спектроскопії електрохімічного імпедансу для вивчення межі розподілу електрод/електроліт

Для оглядів, що спеціалізуються на розгляді електрохімічних явищ на межі розподілу фаз, необхідно звернутися до Чанга та Парка, [31] Бандаренка [32], Першиної [33], Пайкоссі [34] та Хуанга. [6]. Є десятки оглядів про застосування СЕІ для лі-

тій-іонних акумуляторів [35] та паливних елементів [36] та інших електрохімічних пристроїв [37]. Ласія опублікував розділ книги про моделювання імпедансу пористих електродів у 2009 році [38], яка базується на моделі де Леві, яка розглядає ємнісну межу вздовж циліндричної пори [39, 40]. Проте у своїх оригінальних статтях де Леві також розглядав фарадеївські реакції

на межі розділення, а також аксіальну та радіальну дифузію частинок у розчині [10, 41, 42]. У пізніших роботах дослідники акцентували увагу на окремих аспектах проблеми. Наприклад, Дарбі [43], Кеддам, Ракотомаво і Такеноуті [44] наголошували на важливості осьової дифузії. Пааш, Міка та Герсдорф вивели характеристику імпедансу пористого електрода на основі комплексної теорії макрооднорідного пористого електрода [45]. Ця робота включає іонну провідність у фазі електроліту та електронну провідність у фазі електрода, зарядження подвійного шару, електрохімічні реакції, що підпорядковуються на межі розділення та дифузії. Ейкерлінг і Корнишев розробили детальну теорію імпедансу електродів паливних елементів, засновану на теорії макрогетерогенних пористих електродів, яку широко використовують для визначення характеристик і діагностики паливних елементів [46]. У 2000 році було розроблено моделі імпедансу для електродів літій-іонних акумуляторів [47]. У 2016 році Хуанг і Чжан розробили всеосяжну теоретичну основу для опису імпедансу пористих електродів із різними типами електрохімічних інтерфейсів (блокуючий електрод, електрод з фарадеївськими реакціями та електрод, що складається з частинок із реакціями введення), оброблених у площині через пласкі і багатовимірні неоднорідності. Також отримано аналітичні розв'язки для повного випадку, а також для чотирьох граничних випадків [48]. На основі цих досліджень на сьогоднішні теоретичні основи імпедансних характеристик пористих електродів описують за кількома етапами. По-перше, транспорт іонів у власній фазі електроліту сформу-

льовано шляхом прийняття феноменологічного підходу вільної енергії. По-друге, інформацію про структуру пористого електрода включено у внутрішні рівняння за допомогою методу усереднення об'єму та перетворення координат. По-третє, вираження імпедансу отримують для загального та кількох граничних випадків. Але при розгляді транспорту іонів у власній фазі електроліту є певні теоретичні обмеження, а саме: розчин електроліту вважається бінарним і симетричним. Отже, за передумови електронейтральності концентрації катіонів та аніонів є однаковими. Припущення про електронейтральність справедливе, якщо характерний розмір об'єму, що містить розчин електроліту, є набагато більшим за довжину Дебая, яка пропорційна та дорівнює 0,96 нм. для водного сильного електроліту 0,1 М [49]. Перенесення іонів відбувається шляхом дифузії та міграції, тоді як ефектом конвекції нехтують. Ця модель базується на припущенні, що в електроліті немає хімічної реакції. Загальну теоретичну основу, яка розглядає хімічні реакції та механічні ефекти, було розроблено в роботі [50] Відповідно до моделі ґраткового газу, електрохімічний потенціал іонів в електролітичному розчині з урахуванням ефекту розміру іонів [51] виражається як:

$$\mu_i = B_i + \frac{\vartheta C_i}{(1-\vartheta C)}, i=+,-; \quad (4)$$

$$B_i = \mu_i^0 + Z_i F \varphi_e, \text{ де} \quad (5)$$

i – молярна ентальпія катіонів (+) та аніонів (–), C_i – концентрація катіонів (+) та аніонів (–), i відносять їх до загальної концентрації та середнього молярного об'єму

іонів відповідно. Вони мають свої звичайні значення. Якщо ми припустимо, що електростатичні взаємодії, описані у вигляді середнього поля, домінують над короткодійними силами в розчині електроліту (рівн. 4), то матимемо μ_i^0 як невизначену константу з тривіальним значенням, Z_i як зарядове число іонів, постійну Фарадея F та φ_e електростатичний потенціал у фазі електроліту.

Мікроскопічно транспорт іонів у роботі [6] було описано як реакцію переносу іонів, яка пов'язана з транспортом вакансій. У цьому випадку закон збереження маси переносу іонів записують як :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla N_i; N_i = -D_i C_i (1 - \vartheta C) \nabla \left(\frac{\mu_i}{RT} \right), \text{ де (6)}$$

D_i – коефіцієнти дифузії катіонів (+) та аніонів (-) відповідно. Порівняно зі своєю звичайною формою рівняння 6 містить термін $(1 - \vartheta C)$, який є врахуванням стеричного ефекту. Підставляючи рівняння 5 у рівняння потоку іонів:

$$N_i = -D_i (1 - \vartheta C) \nabla C_i - \frac{D_i (1 - \vartheta C) C_i F Z_i}{RT}, \quad (7)$$

іонну провідність визначають як:

$$\chi_i = C_i m_s (Z_i F), \text{ де} \quad (8),$$

m_i – рухливість іонів. Зв'язок між коефіцієнтом дифузії та рухливістю визначають співвідношенням Ейнштейна:

$$D_i = m_i RT. \quad (9)$$

З урахуванням рухливості

$$N_+ = -D_+ (1 - 2\vartheta C_e) \nabla C_e \frac{\chi_+ (1 - 2\vartheta C_e)}{Z_+ F} \nabla \varphi_e, \quad (10)$$

$$N_- = -D_- (1 - 2\vartheta C_e) \nabla C_e \frac{\chi_- (1 - 2\vartheta C_e)}{Z_- F} \nabla \varphi_e \quad (11)$$

та умов електронейтральності бінарного симетричного електроліту $C_+ = C_- = C_e$ загальна провідність електроліту є сумою катіонної та аніонної провідності $C = C_+ + C_- = 2C_e$. Числа іонного переносу, що представляє внесок певного типу іонів у загальну іонну провідність $\chi_e = \chi_+ + \chi_-$, визначають, відповідно, $\tau_+ = \frac{\chi_+}{\chi_e}$; $\tau_- = \frac{\chi_-}{\chi_e} = 1 - \tau_+$. Загальну густину струму в електролітній фазі визначають як катіонами, так і аніонами, що визначається як $J = J_+ + J_- = ZF(N_+ - N_-)$ та для потоку має вигляд:

$$J = -\chi_e (1 - 2\vartheta C_e) \nabla \varphi_e - ZF \times \times (1 - 2\vartheta C_e) (D_+ - D_-) \nabla C_e. \quad (12)$$

Із рівняння (12) видно, що густину струму в електроліті визначають градієнтом потенціалу завдяки міграції іонів та разом із градієнтом концентрації, що зумовлено дифузиею іонів. Для випадку $D_+ = D_-$ внесок, зумовлений градієнтом концентрації, зникає. Крім цього, для випадку розбавленого розчину ми маємо $\vartheta C_e \rightarrow 0$ і рівняння (10) повертається до закону, який використовують у стандартній моделі де Леві. За допомогою деяких алгебричних перетворень ми можемо представити потоки іонів у термінах колективних змінних в електроліті. З урахуванням закону збереження маси отримуємо рівняння збереження заряду та транспортування іонів у симетричному бінарному електроліті:

$$\frac{\partial C_e}{\partial t} = -\nabla N_- = \nabla \frac{\tau_- J}{ZF} + + \nabla [(\tau_- D_+ + \tau_+ D_-) (1 - 2\vartheta C_e)] \nabla C_e. \quad (13)$$

Використовуючи перетворення Фур'є, можна перефразувати рівняння 12 і 13 у термінах збурених варіацій. Основна

відмінність між поточним формулюванням і теорією Ньюмена полягає у визначенні електрохімічного потенціалу іонів. У теорії Ньюмена коефіцієнт активності іонів враховує ефект розміру іонів. Слід зазначити, що ці рівняння мають певну обмеженість при використанні змінного струму в електrolітичних системах за відсутності часової похідної. Тому запропоновано використовувати репрезентативний елемент об'єму (РЕВ) для усереднення його об'єму [52, 53]. Фізичний сенс цього елемента – це характерний об'єм V_0 , який є достатньо великим, щоб ефективно взяти зразки всіх мікроскопічних неоднорідностей, і є достатньо малим, щоб служити об'ємом елемента континуального середовища. У зв'язку з цим для РЕВ було розроблено характерну шкалу l_{PEB} , яка задовольняє наступним умовам: $l_{mi} \ll l_{PEB} \ll l_{ma}$ (Рис. 5).

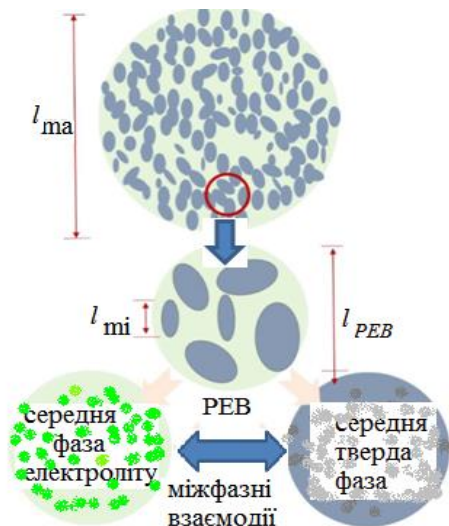


Рис. 5. Схематичне зображення репрезентативного елемента об'єму в методі усереднення об'єму [6]

Fig. 5. Schematic representation of a representative volume element in the volume averaging method [6].

Використання операторів дивергенції та градієнту перенесення маси речовини у локальному просторі дозволяє знайти математичний спосіб переходу від локальної координати до звичайної декартової системи координат (рис. 6). Щоб здійснити цей перехід, необхідно дотримуватися певних умов, а саме: при накладенні зовнішнього струму іонний потік та градієнт електричного потенціалу у фазі електроліту має дорівнювати нулю, а за умов постійної концентрації іонів збурення концентрації іонів теж дорівнює нулю, тобто повний струм протікає лише через електроліт. У цьому випадку за наявності двох систем координат можливо дотримуватися умов про підсумування Ейнштейна, за якого детермінант і коефіцієнти матриці перетворення координат задані як індекс (J), що є одиничним вектором у наданій системі координат:

$$J = \frac{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}{\partial(x, y, z)} = \begin{vmatrix} \alpha_x & \alpha_y & \alpha_z \\ \beta_x & \beta_y & \beta_z \\ \gamma_x & \gamma_y & \gamma_z \end{vmatrix}. \quad (14)$$

Для одновимірного випадку отримана матриця є характеристикою локальної зміни потоку іонів і дає підстави для математичного перетворення рівнянь 11 та 12 у загальні рівняння транспорту іонів у фазі електроліту в пористих електродах, отриманими шляхом усереднення об'єму та перетворення координат [6].

Головним обмеженням цієї моделі є те, що пористі електроди повинні бути однорідними та не мати градієнта концентрації або потенціалу в умовах статичного стану (без струмового навантаження), щоб виправдати припущення про однорідність. Але для змінного струму цей підхід не може бути застосованим. Наведену вище модель імпедансу можна певною мірою ви-

користувати у наступних випадках. Перший випадок передбачає, що електронна провідність є досить швидкою порівняно з іонним транспортом. Це припущення є розумним у багатьох електрохімічних системах, наприклад, електроди на основі вуглецю для суперконденсаторів, ЛІБ та ПЕ. У другому випадку знехтувано як іонною дифузією, так і електронною провідністю. Модель спрощується до стандартної моделі де Леві [10]. У третьому випадку, на додачу до вищезазначених припущень, зроблених у моделі де Леві, припускають вплив іонної провідності, яка є пропорційною до структурного коефіцієнту за умов:

$$\frac{\alpha_{\theta} l_p^2}{\chi_e Z_{loc}} \ll 1, \quad (15)$$

$$Z_{pe} = \frac{Z_{loc}}{\alpha_{\theta} l_p}. \quad (16)$$

Рівняння 15 доводить, що Z_{pe} пропорційне Z_{loc} з урахуванням структурного коефіцієнта.

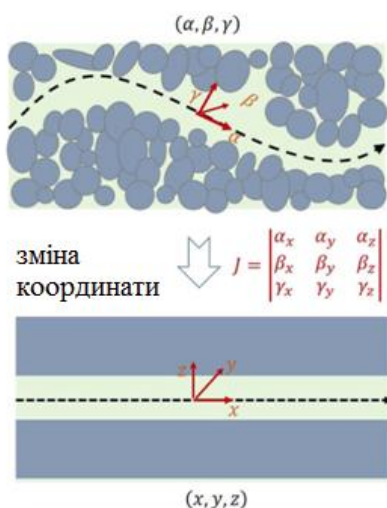


Рис. 6. Використання операторів дивергенції в локальному просторі [6]

Fig. 6. The use of divergence operators in local space [6]

Така модель імпедансного відгуку за постійного струму або на змінному струмі на низьких частотах ($<10^1$ Гц) однорідних пористих електродів, просочених симетричним бінарним електролітом, у наближенні електронейтральності та за умови статичного стану може бути застосована до моделювання відповіді імпедансу пористих електродів у суперконденсаторах, різних типах метало-іонних батарей і ПЕ.

Ідентифікація геометрії пор за спектрами імпедансу

Пори в пористому електроді мають певну структуру, а саме певну форму з певним розміром, де чітко розділено тверду та електролітну фази. Перші моделі для спектрів імпедансу було створено для рівномірних циліндричних пор. Стандартна модель де Леві виражає відгук імпедансу однорідної пори циліндра як:

$$Z = \frac{R_p}{\Lambda^{1/2}} \coth(\Lambda^{1/2}), \quad (17)$$

$$\Lambda = R_p 2\pi r l / Z dl, \text{ де} \quad (18)$$

Λ – безрозмірна змінна, що враховує опір фази електроліту відносно міжфазного імпедансу. Подальші дослідження розподілу струму у поровій структурі через площину встановили зміну радіуса пори в напрямку, рівномірно розділити неоднорідні пори на N дисків з еквівалентною висотою l/N , але різним радіусом r_i ($1 \leq i \leq N$); кожен диск потім розглядається як однорідна циліндрична пора з опором розчину R_i та ємністю C_i , перпендикулярному до електрода поверхні. Кайзер запропонував [54] (рис. 7). Такий підхід дозволяє отримувати коректні дані для аналізу поруваної поверхні за присутності електроліту та у випадках адсорбції газової фази за наявності закритих пор [55].

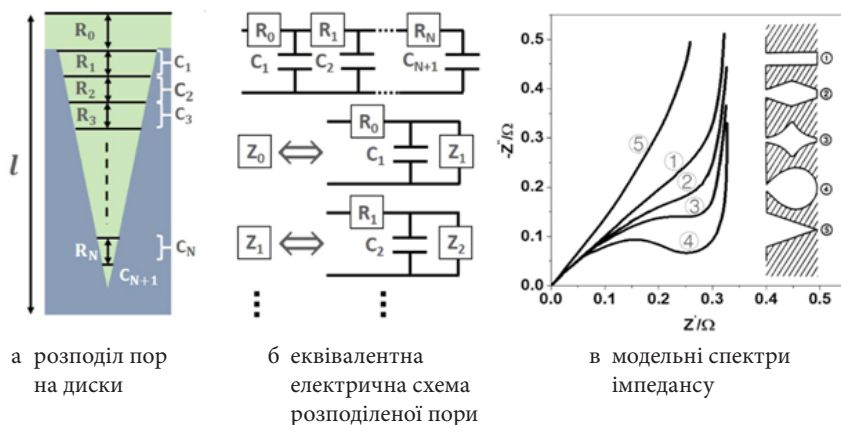


Рис. 7. Схематичне зображення неоднорідної пори та утворення опору за присутності електроліту [54]

Fig. 7. Schematic representation of a heterogeneous pore and the formation of resistance in the presence of an electrolyte [54].

Ласія та інші вперше з використанням підходу Кайзера та вимірювання імпедансу на змінному струмі знайшли додатковий структурний ефект щодо внеску зовнішнього подвійного шару наприкінці пор, що стикається з електролітом до повного опору пористого електрода [56]. Цей внесок стає нетривіальним у високочастотному діапазоні, де довжина проникнення набагато менша за довжину пор. За таких сценаріїв автори роботи [56] взяли до уваги ємність поверхневого подвійного електричного шару та врахували зсув фазового кута на діаграмах Боде, що дозволило отримати підсумковий опір пори як опір розчину з пори та опір ємності зовнішнього ПЕШ. Це дало можливість відстежувати рух електроліту у відкритих порах з урахуванням наявності закритих пор. Результати моделювання (рис. 8) показують похилу лінію з фазовим кутом понад 45° у високочастотному діапазоні, що узгоджується з результатом експерименту (точки на діаграмах Боде), і вертикальну лінію в низькочастотному діапазоні. Крім цього, фазовий кут похилої лінії у високочастотному діапазоні зростає зі збільшенням відношення пласкої ємності до ємності пор.

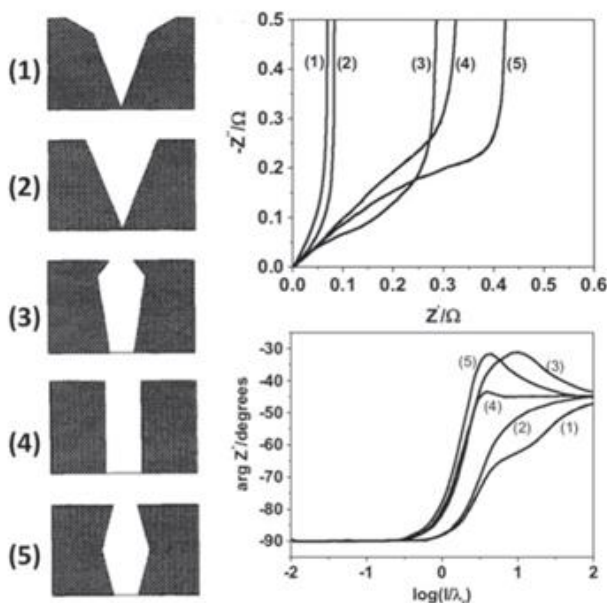


Рис. 8. Використання діаграм Боде для аналізу форми пор у пористому електроді [6]

Fig. 8. Using Bode diagrams to analyze the pores in a porous electrode [6].

Наступним етапом у дослідженні впливу структури пор на виміри імпедансу пористих електродів було врахування фрактальності в пористому середовищі. Введено поняття *фрактальної пори*, яка має схожі геометричні візерунки, як у попередніх дослідженнях, але менші масштаби. Для

врахування цих ефектів запропоновано використовувати моделювання електрохімічних еквівалентних схем, де основним елементом, що враховує фрактальність, є розподілений елемент постійної фази (CPE). Ця модель апроксимує імпеданс неоднорідного шару кінцевої товщини, елементарний об'єм якого має комплексну провідність, що характеризується постійною фазою [57]. Якщо прийняти, що для $\omega \rightarrow 0$ розглянутий негомогенний шар має кінцевий опір R_0 і його можна змодельовувати за допомогою ланцюжка з N ланок з T -подібною структурою, показаною на рис. 9, то відповідно до принципу часткової апроксимації можна обчислити елементи кожної ланки.

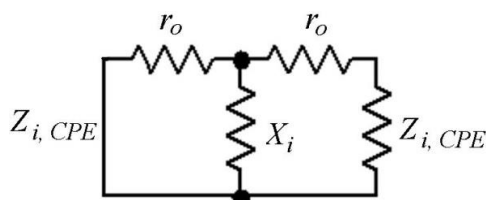


Рис. 9. Модельна ланка неоднорідного фазового елемента

Fig. 9. Model link of a heterogeneous phase element.

За рівномірного розподілу R_0 кожна горизонтальна гілка має власний опір (рис. 9)

$$r_0 = R_0 / 2 \quad (19)$$

При заданому імпедансі кожної ланки, що дорівнює Z_p, CPE , оскільки ланка є гомогенною, вертикальну гілку ланки визначають виразом:

$$X_i(j\omega) = ([Z_{i,CPE}(j\omega) - r_0]^{-1} - [Z_{i,CPE}(j\omega) + r_0]^{-1}), \quad (20)$$

де

$$Z_{i,CPE}(j\omega) = A_i^{-1}(j\omega)^{-n_i}. \quad (21)$$

Для моделювання неоднорідного фазового елемента необхідно, крім R_0 і N , задати також профілі зміни коефіцієнтів Z_p, CPE у вигляді деякої функції порядкового номера i (рис. 10):

$$A_i = f_1(i); n_i = f_2(i). \quad (22)$$

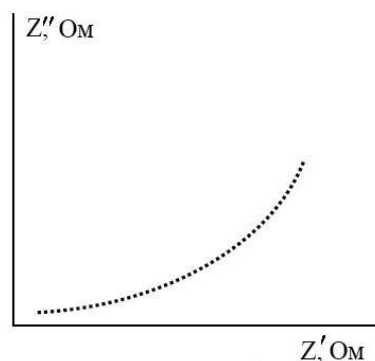


Рис. 10. Діаграма імпедансу неоднорідного фазового елемента в координатах Найквіста

Fig. 10. Impedance diagram of a heterogeneous phase element in the Nyquist coordinates.

Описаний спосіб дозволяє здійснювати моделювання довільних негомогенних ланцюгів типу фазового елемента при дотриманні вихідної гіпотези для кінцевої провідності зразка за нульової частоти. В роботах [58–60] зроблено першу спробу порівняти фрактальну розмірність зі значенням n_i при CPE-елементі, що надало можливість отримати рівняння 20 для опису зв'язку між фрактальною розмірністю та CPE-елементом у низькочастотному діапазоні. З урахуванням фрактальної будови межі розподілу електрод/електроліт розроблено ієрархічну мережу (рис. 10), яка вперше довела вплив ємності ПЕШ на провідність та поверхневий розподіл заряду пористого електрода.

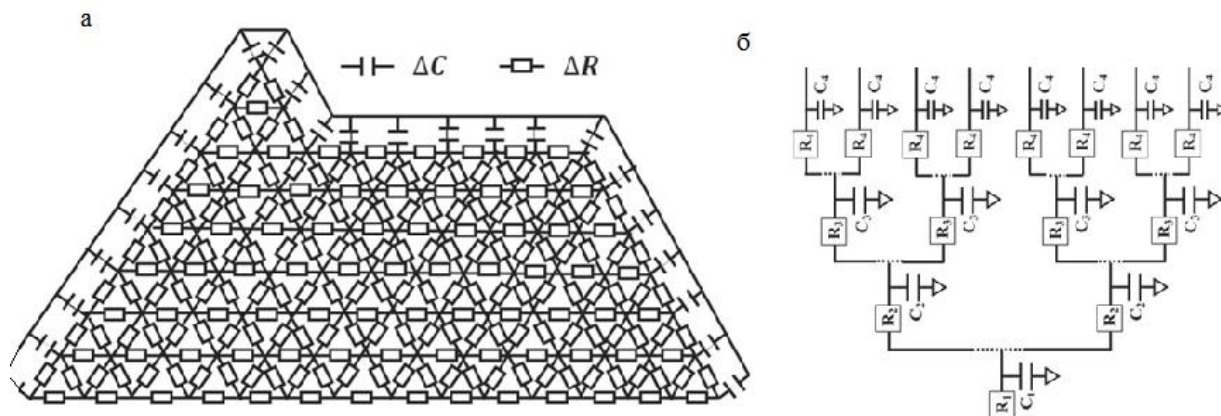


Рис. 11. Схематична ілюстрація ієрархічної мережі пор, що утворюють фрактальну поверхню (а) та її еквівалентна електрична схема (б) [6, 34, 61]

Fig. 11. Schematic illustration of the hierarchical network of pores that form a fractal surface (A) and its equivalent electrical circuit (b) [6, 34, 61].

ВИСНОВКИ. На підставі проведеного критичного огляду сучасних фізичних моделей пористого електрода можна стверджувати, що за умов наявності неоднорідного перенесення речовини з урахуванням глибини електрода є можливим не тільки розроблення нових пористих електродів для певного застосування, а й контроль стану електрохімічних систем загалом із використанням неруйнівного методу спектроскопії електрохімічного імпедансу. Наявність макроскопічної моделі пористого електрода дозволяє використовувати інтегрування параметрів по поверхні електрода та отримувати середні значення струму, опору та ємності в межах електрода з використанням методу усереднення в елементі об'єму в межах електрода, де пористість є об'ємною часткою порожнечі в межах елементу, яка заповнена розчином електроліту. Це є теоретичною основою використання спектроскопії електрохімічного імпедансу для оцінки стану електродів в електрохімічних джерелах струму. Для урахування впливу водного електроліту є можливим

використання моделі з урахуванням площі ефективної змоченої поверхні, яка дає змогу пов'язати змочування пор електрода розчином електроліту зі зміною електропровідності та поляризації поверхні електрода. У цьому випадку при використанні спектроскопії електрохімічного імпедансу можна отримати інформацію про наступні зміни в первинних джерелах струму: 1 – вплив температури, який призводить до зменшення змочених електролітом ділянок електрода, що впливають на значення ємності ПЕШ; 2 – хімічні процеси, що призводять до руйнування гідрофільних пор та пор із гідрофільно-гідрофобними стінками, збільшення гідрофобного компонента на поверхні електрода; 3 – механічне руйнування електродів. Використання моделей, що враховують геометрію пор, дозволяє отримувати коректні дані до аналізу поруваної поверхні за присутності електроліту та у випадках адсорбції газової фази за наявності закритих пор, а також використовувати значення ємності на поверхні електродів для оцінки стану їхньої працездатності.



Висловлюємо подяку за науково-дослідну роботу «Розроблення методу прискореного тестування стану джерел струму протягом їхньої експлуатації» (№ держреєстрації 0117U000856).

**THEORETICAL BASICS OF MONITORING
THE CONDITION OF THE ELECTRODES
OF CHEMICAL CURRENT SOURCES
BY THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL
IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

Ryabokin O.L.*

**Joint Department of the Electrochemical Energy Systems of the National Academy of Sciences of Ukraine,*

38 A Akademika Vernadskiy Bulvd., 03680 Kyiv, Ukraine

Email: olegriabokin@gmail.com

On the basis of the conducted critical review of modern physical models of the porous electrode, it can be stated that under the conditions of non-uniform mass transfer taking into account the depth of the electrode, it is possible not only to develop new porous electrodes for a certain application, but also to control the state of electrochemical systems as a whole using the non-destructive method of electrochemical impedance spectroscopy. The presence of a macroscopic model of porous electrode allows one to use the integration of parameters over the surface of the electrode and obtain the average values of current, resistance and capacity within the electrode us-

ing the method of averaging in the volume element within the electrode, where porosity is the volume fraction of the void within the element, which is filled with electrolyte solution. This is the theoretical basis for using electrochemical impedance spectroscopy to assess the state of electrodes in electrochemical current sources. To take into account the influence of the aqueous electrolyte, it is possible to use a model taking into account the area of the effective wetted surface, which makes it possible to relate the wetting of the electrode pores with the electrolyte solution to the change in electrical conductivity and polarization of the electrode surface. In this case, when using electrochemical impedance spectroscopy, it is possible to obtain information about the following changes in primary current sources: 1 – the effect of temperature, which leads to a decrease in the areas of the electrode wetted by the electrolyte, which affect the value of the capacity of the DEL, 2 – chemical processes that lead to the destruction of hydrophilic pores and pores with hydrophilic-hydrophobic walls, an increase in the hydrophobic component on the surface of the electrode, 3 – mechanical destruction of the electrodes. The use of models that take into account the geometry of pores makes it possible to obtain correct data for the analysis of the porous surface in the presence of an electrolyte and in cases of gas phase adsorption in presence of closed pores, as well as to use the value of the capacity on the surface of electrodes to assess the state of their performance.

Key words: porous electrode, electrolyte, conductivity, capacity, electrochemical impedance spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hamed H., Yari S., D'Haen J., Renner F. U., Reddy N., Hardy A., & Safari M. Demystifying charge transport limitations in the porous electrodes of lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2020. 10(47). 2002492.
2. Stamenkovic V. R., Strmcnik D., Lopes P. P., & Markovic N. M. Energy and fuels from electrochemical interfaces. *Nature materials*, 2017. 16(1). P. 57–69.
3. Ogihara N., Kawauchi S., Okuda C., Ito Y., Takeuchi Y., & Ukyo Y. Theoretical and experimental analysis of porous electrodes for lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy using a symmetric cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(7). A1034.
4. Dagan G. *Flow and transport in porous formations*. Springer Science & Business Media. 2012.
5. Newman J., & Balsara N. P. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons.
6. Huang J., Gao Y., Luo J., Wang S., Li C., Chen S., & Zhang J. Editors' choice - review- impedance response of porous electrodes: theoretical framework, physical models and applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020. 167(16). 166503.
7. Eikerling M., & Kulikovskiy A. *Polymer electrolyte fuel cells: physical principles of materials and operation*. Crc Press, 2014.
8. Bazant M. Z. Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics. *Accounts of chemical research*, 2013. 46(5). P. 1144–1160.
9. Ferguson T. R., & Bazant, M. Z. Nonequilibrium thermodynamics of porous electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012. 159(12). A1967.
10. De Levie R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 1965. 10(2). P. 113–130.
11. Valøen L. O., Lasia A., Jensen J. O., & Tunold R. The electrochemical impedance of metal hydride electrodes. *Electrochimica acta*, 2002. 47(18). P. 2871–2884.
12. Orazem M. E., & Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey, 2008. 1. P. 383–389.
13. Macdonald D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2006. 51(8–9). P. 1376–1388.
14. Barsoukov E., & Macdonald J. R. (Eds.). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons. 2018.
15. Burch D., Singh G., Ceder G., & Bazant M. Z. Phase-transformation wave dynamics in LiFePO₄. *Solid State Phenomena*, 2008. 139. P. 95–100.
16. Biesheuvel P. M., Fu Y., & Bazant M. Z. Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes. *Physical Review E*, 2011. 83(6). 061507.
17. Reale E. R., & Smith K. C. Capacitive performance and tortuosity of activated carbon electrodes with macroscopic pores. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018. 165(9), A1685.
18. Sikha G., & White R. E. Analytical expression for the impedance response for a lithium-ion cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008. 155(12). A893.
19. Ng B., Duan X., Liu F., Agar E., White R. E., Mustain W. E., & Jin X. Investigation of transport and kinetic nonideality in solid li-ion electrodes through deconvolution of electrochemical impedance spectra. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020. 167(2). 020523.
20. Gerteisen D. Impact of inhomogeneous catalyst layer properties on impedance spectra of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015. 162(14). F1431.
21. Smith A. M., Lee A. A., & Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*, 2016. 7(12). P. 2157–2163.

22. Newman J., & Balsara N. P. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons.
23. Newman, J., & Tiedemann, W. (1975). Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*, 2021. 21(1). P. 25–41.
24. Keddam M., Rakotomavo C., & Takenouti H. Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration. *Journal of applied electrochemistry*, 1984. 14(4). P. 437–448.
25. Pultz G. N., Norton P. W., Krueger E. E., & Reine M. B. Growth and characterization of P-on-n HgCdTe liquid-phase epitaxy hetero-junction material for 11–18 μm applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1991. 9(3). P. 1724–1730.
26. Chizmadzhev Y. A., Markin V. S., Tarasevich M. R., Chirkov Y. G., & Bikerman J. J. Macrokinetic processes in porous media (fuel cells). M.: Nauka, 1971.
27. Saltykov Y. V., & Kornienko V. L. Polarization dependence of a hydrophobized electrode for electrosynthesis of a soluble product. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004. 40. P. 831–836.
28. Saltykov Y., & Kornienko V. L. Theory of Porous Hydrophobized Electrodes Applied in Electrosynthesis. *CHEMISTRY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT*, 2005. 13(5) P. 587–598.
29. Riabokin O. L., Boichuk A. V., & Pershina K. D. Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2018. 54. P. 614–622.
30. Riabokin O., Boichuk O., & Pershina K. Assessment of mechanical damages in the primary Zn–MnO₂ batteries by electrochemical impedance spectroscopy. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. 85(8). P. 59–65.
31. Chang B. Y., & Park S. M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010. 3. P. 207–229.
32. Bandarenka A. S. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy. *Analyst*, 2013. 138(19). P. 5540–5554.
33. Pershina E. D., Burda V. E., Kazdobin K. A., & Kokhanenko, V. V. Identification of the sugars content in the production of champagne by the electrochemical impedance spectroscopy method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2013. 49. P. 348–354.
34. Pajkossy T., & Jurczakowski R. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017. 1(1) P. 53–58.
35. Qu D., Wang G., Kafle J., Harris J., Crain L., Jin Z., & Zheng D. Electrochemical impedance and its applications in energy-storage systems. *Small Methods*, 2018. 2(8). 1700342.
36. Tang Z., Huang Q. A., Wang Y. J., Zhang F., Li W., Li A., ... & Zhang J. Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 2020. 468. 228361.
37. Sacco A. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: a short review. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018. 27. P. 22–31.
38. Lasia A., & Lasia A. Impedance of porous electrodes. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, 2014. P. 203–250.
39. Newman J. S., & Tobias C. W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1962. 109(12). 1183.
40. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*, 1963. 8(10). P. 751–780.
41. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions–IV. *Electrochimica acta*, 1964. 9(9). P. 1231–1245.
42. De Levie R. The influence of surface roughness

- of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*, 1965. 10(2). P. 113–130.
43. Darby R. Faradaic Impedance of Polarized Porous Electrodes: I. First Order Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 1966. 113(4). 392.
 44. Keddam M., Rakotomavo C., & Takenouti H. Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration. *Journal of applied electrochemistry*, 1984. 14(4). P. 437–448.
 45. Paasch G., Micka K., & Gersdorf P. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 1993. 38(18). P. 2653–2662.
 46. Eikerling M., & Kornyshev A. A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999. 475(2). P. 107–123.
 47. Meyers J. P., Doyle M., Darling R. M., & Newman J. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles. *Journal of The Electrochemical Society*, 2000. 147(8). 2930.
 48. Huang J., & Zhang J. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016. 163(9). A1983.
 49. Smith A. M., Lee A. A., & Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*, 2016. 7(12). P. 2157–2163.
 50. Dreyer W., Gohlke C., & Müller R. Modeling of electrochemical double layers in thermodynamic non-equilibrium. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. 17(40). P. 27176–27194.
 51. Bikerman J. XXXIX. Structure and capacity of electrical double layer. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1942. 33(220). P. 384–397.
 52. Shan Z., & Gokhale A. M. Representative volume element for non-uniform micro-structure. *Computational Materials Science*, 2002. 24(3). P. 361–379.
 53. Whitaker S. Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE Journal*, 1967. 13(3). P. 420–427.
 54. Keiser H., Beccu K. D., & Gutjahr M. Evaluation of the pore structure of porous electrodes from impedance measurements. *Electrochimica Acta*, 1976. 21(8). P. 539–543.
 55. Linyucheva O., & Pershina K. Correlation of the surface structure of the RuO₂/Ti and TiO₂/Ti films with electrochemical impedance data. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2022. 88(8). P. 97–105.
 56. Jurczakowski R., Hitz C., & Lasia A. Impedance of porous Au based electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. 572(2). P. 355–366.
 57. Le Mehaute A., & Crepy G. Introduction to transfer and motion in fractal media: the geometry of kinetics. *Solid State Ionics*, 1983. 9. P. 17–30.
 58. Першина К. Д., & Каздобін К. О. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів. К.: Освіта України, 2012. 223.
 59. Le Mehaute A., & Dugast A. Introduction to the scaling properties in electrochemistry: From the "teisi" model to the lithium fractal ordering in Li x FeS 2 layered structure. *Journal of Power Sources*, 1983. 9(3). P. 359–364.
 60. Kaplan T., & Gray L. J. Effect of disorder on a fractal model for the ac response of a rough interface. *Physical Review B*, 1985. 32(11). 7360.
 61. Liu S. H. Fractal model for the ac response of a rough interface. *Physical review letters*, 1985. 55(5). 529.

REFERENCES

1. Hamed H., Yari S., D'Haen J., Renner F. U., Reddy N., Hardy A., & Safari M. Demystifying charge transport limitations in the porous electrodes of lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*. 2020. 10(47): 2002492.

2. Stamenkovic V.R., Strmcnik D., Lopes P.P., Markovic N.M. Energy and fuels from electrochemical interfaces. *Nature materials*. 2017. **16**(1): 57–69.
3. Ogihara N., Kawauchi S., Okuda C., Itou Y., Takeuchi Y., & Ukyo Y. Theoretical and experimental analysis of porous electrodes for lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy using a symmetric cell. *Journal of the Electrochemical Society*. **159**(7): A1034.
4. Dagan G. *Flow and transport in porous formations*. Springer Science & Business Media. 2012.
5. Newman J., Balsara N.P. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons. 2021.
6. Huang J., Gao Y., Luo J., Wang S., Li C., Chen S., & Zhang J. Editors' choice–review–impedance response of porous electrodes: theoretical framework, physical models and applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. **167**(16): 166503.
7. Eikerling M., & Kulikovsky A. Polymer electrolyte fuel cells: physical principles of materials and operation. *Crc. Press*. 2014.
8. Bazant M.Z. Theory of chemical kinetics and charge transfer based on nonequilibrium thermodynamics. *Accounts of chemical research*. 2013. **46**(5): 1144–1160.
9. Ferguson T.R., Bazant M.Z. Nonequilibrium thermodynamics of porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. **159**(12): A1967.
10. De Levie R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*. 1965. **10**(2): 113–130.
11. Valøen L.O., Lasia A., Jensen J.O., Tunold R. The electrochemical impedance of metal hydride electrodes. *Electrochimica acta*. 2002. **47**(18): 2871–2884.
12. Orazem M.E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. New Jersey. 2008. **1**: 383–389.
13. Macdonald D.D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2006. **51**(8–9): 1376–1388.
14. Barsoukov E., Macdonald J.R. (Eds.). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons. 2018.
15. Burch D., Singh G., Ceder G., Bazant M.Z. Phase-transformation wave dynamics in LiFePO₄. *Solid State Phenomena*. 2008. **139**: 95–100.
16. Biesheuvel P.M., Fu Y., Bazant M.Z. Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes. *Physical Review E*. 2011. **83**(6): 061507.
17. Reale E.R., Smith K.C. Capacitive performance and tortuosity of activated carbon electrodes with macroscopic pores. *Journal of the Electrochemical Society*. 2018. **165**(9): A1685.
18. Sikha G., White R.E. Analytical expression for the impedance response for a lithium-ion cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. **155**(12): A893.
19. Ng B., Duan X., Liu F., Agar E., White R.E., Mustain W.E., Jin, X. Investigation of transport and kinetic nonideality in solid li-ion electrodes through deconvolution of electrochemical impedance spectra. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. **167**(2): 020523.
20. Gerteisen D. Impact of inhomogeneous catalyst layer properties on impedance spectra of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. **162**(14): F1431.
21. Smith A.M., Lee A.A., Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*. 2016. **7**(12), 2157–2163.
22. Newman J., Balsara N.P. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons. 2021.
23. Newman J., Tiedemann W. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*. 1975. **21**(1): 25–41.
24. Keddam M., Rakotomavo C., Takenouti H.

- Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration. *Journal of applied electrochemistry*. 1984. **14**(4): 437–448.
25. Pultz G.N., Norton P.W., Krueger E.E., Reine M.B. Growth and characterization of P-on-n HgCdTe liquid-phase epitaxy heterojunction material for 11–18 μm applications. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 1991. **9**(3): 1724–1730.
26. Chizmadzhev Y.A., Markin V.S., Tarasevich M.R., Chirkov Y.G., Bikerman, J.J. Macrokinetic processes in porous media (fuel cells). M.: Nauka. 1971.
27. Saltykov Y.V., Kornienko V.L. Polarization dependence of a hydrophobized electrode for electrosynthesis of a soluble product. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2004. **40**: 831–836.
28. Saltykov Y., Kornienko V.L. Theory of Porous Hydrophobized Electrodes Applied in Electrosynthesis. *Chemistry for sustainable development*. 2005. **13**(5): 587–598.
29. Riabokin O.L., Boichuk A.V., Pershina K.D. Control of the State of Primary Alkaline Zn–MnO₂ Cells Using the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2018. **54**: 614–622.
30. Riabokin O., Boichuk O., Pershina K. Assessment of mechanical damages in the primary Zn–MnO₂ batteries by electrochemical impedance spectroscopy. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85**(8): 59–65.
31. Chang B.Y., Park S.M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*. 2010. **3**: 207–229.
32. Bandarenka A.S. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy. *Analyst*. 2013. **138**(19): 5540–5554.
33. Pershina E.D., Burda V.E., Kazdobin K.A., Kokhanenko V.V. Identification of the sugars content in the production of champagne by the electrochemical impedance spectroscopy method. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2013. **49**: 348–354.
34. Pajkossy T., & Jurczakowski R. Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. **1**(1): 53–58.
35. Qu D., Wang G., Kifle J., Harris J., Crain L., Jin Z., Zheng D. Electrochemical impedance and its applications in energy-storage systems. *Small Methods*. 2018. **2**(8): 1700342.
36. Tang Z., Huang Q.A., Wang Y.J., Zhang F., Li W., Li A., Zhang J. Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*. 2020. **468**: 228361.
37. Sacco A. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to investigate the electroreduction of carbon dioxide: a short review. *Journal of CO₂ Utilization*. 2018. **27**: 22–31.
38. Lasia A., Lasia A. Impedance of porous electrodes. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. 2014. 203–250.
39. Newman J.S., Tobias C.W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1962. **109**(12): 1183.
40. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. *Electrochimica Acta*. 1963. **8**(10): 751–780.
41. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions–IV. *Electrochimica acta*. 1964. **9**(9): 1231–1245.
42. De Levie R. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements. *Electrochimica Acta*. 1965. **10**(2): 113–130.
43. Darby R. Faradaic Impedance of Polarized Porous Electrodes: I. First Order Kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*. 1966. **113**(4): 392.
44. Keddam M., Rakotomavo C., Takenouti H.

- Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration. *Journal of applied electrochemistry*. 1984. **14**(4): 437–448.
45. Paasch G., Micka K., Gersdorf P. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 1993. **38**(18): 2653–2662.
46. Eikerling M., Kornyshev A.A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1999. **475**(2): 107–123.
47. Meyers J.P., Doyle M., Darling R.M., Newman J. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles. *Journal of the Electrochemical Society*. 2000. **147**(8): 2930.
48. Huang J., Zhang J. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. **163**(9): A1983.
49. Smith A.M., Lee A.A., Perkin S. The electrostatic screening length in concentrated electrolytes increases with concentration. *The journal of physical chemistry letters*. 2016. **7**(12): 2157–2163.
50. Dreyer W., Gohlke C., Müller R. Modeling of electrochemical double layers in thermodynamic non-equilibrium. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. **17**(40): 27176–27194.
51. Bikerman, J. XXXIX. Structure and capacity of electrical double layer. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1942. **33**(220): 384–397.
52. Shan Z., Gokhale A.M. Representative volume element for non-uniform micro-structure. *Computational Materials Science*. 2002. **24**(3): 361–379.
53. Whitaker S. Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE Journal*. 1967. **13**(3): 420–427.
54. Keiser H., Beccu K.D., Gutjahr M. Evaluation of the pore structure of porous electrodes from impedance measurements. *Electrochimica Acta*. 1976. **21**(8): 539–543.
55. Linyucheva O., Pershina K. Correlation of the surface structure of the RuO₂/Ti and TiO₂/Ti films with electrochemical impedance data. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2022. **88**(8): 97–105.
56. Jurczakowski R., Hitz C., Lasia A. Impedance of porous Au based electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. **572**(2): 355–366.
57. Le Mehaute A., Crepy G. Introduction to transfer and motion in fractal media: the geometry of kinetics. *Solid State Ionics*. 1983. **9**: 17–30.
58. Pershyna K. D., Kazdobin K. O. Spektroskopiia impedansu elektrolitychnykh materialiv. K.: Osvita Ukrainy. 2012. 223.
59. Le Mehaute A., Dugast A. Introduction to the scaling properties in electrochemistry: From the "teisi" model to the lithium fractal ordering in Li x FeS 2 layered structure. *Journal of Power Sources*. 1983. **9**(3): 359–364.
60. Kaplan T., Gray L.J. Effect of disorder on a fractal model for the ac response of a rough interface. *Physical Review B*. 1985. **32**(11): 7360.
61. Liu S.H. Fractal model for the ac response of a rough interface. *Physical review letters*. 1985. **55**(5): 529.

Стаття надійшла 16.08.2023.