

ISSN 2220-637X

Вісник
Харківського
Національного
Університету
імені В. Н. Каразіна

СЕРІЯ «ХІМІЯ»
Вип. 36 (59)

Kharkiv University Bulletin
Chemical series. Issue 36 (59)

Заснований 1935 року як
“Труди інституту хемії при
Харківському державному
університеті”

Published since 1935; initially
under the title "Proceedings of
the Institute of Chemistry at
Kharkiv State University"

Харків Kharkiv
2021

Вісник містить статті, присвячені різним аспектам теоретичної хімії, хімічного аналізу, органічної хімії, спектроскопії, фізико-хімії розчинів та поверхневих явищ, електрохімії, хімічного матеріалознавства.

Для науковців і фахівців. Видання є фаховим в галузі хімічних наук.
(Наказ Міністерства освіти і науки України № 1643 від 28.12.2019 року)

Затверджено до друку рішенням Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (протокол № 7 від 29 червня 2021 р.)

Головний редактор

О.І. Коробов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Редактори

А.О. Дорошенко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

М.О. Мчедлов-Петросян

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна,
член-кореспондент НАН України

Технічний редактор

А.Б. Захаров

к.х.н., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Д.О. Анохін

Технічний секретар

Редакційна рада

В.В. Іванов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.О. Черановський

д.ф.-м.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

С.А. Шаповалов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.І. Юрченко

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Міжнародна консультативна рада

М.В. Базилевский

д.х.н., проф., Центр фотохімії РАН, Москва, Росія

О.М. Калугін

к.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

А.Ю. Назаренко

PhD, Prof., Buffalo State College, USA

В.Д. Орлов

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

О.В. Преждо

PhD, Prof., University of Southern California, USA

Ю.В. Холін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.А. Чебанов

д.х.н., проф., НТК «Інститут монокристалів», Україна,
член-кореспондент НАН України

Редактори консультанти

І.М. В'юник

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Ларін

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

В.І. Лебідь

д.х.н., проф., ХНУ імені В.Н. Каразіна, Україна

Адреса редакційної колегії: Україна, 61022, Харків, майдан Свободи, 4,
ХНУ імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет; тел.: +38 057 707 51 29.

E-mail: chembull@karazin.ua a.korobov@karazin.ua

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21563-11463Р від 27.07.2015.

© Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2021

The Chemical Series publishes papers devoted to various aspects of theoretical chemistry, chemical analysis, organic chemistry, inorganic chemistry, physical chemistry of solutions and surface phenomena, electrochemistry, materials chemistry. The bulletin is officially authorized by the Highest Attestation Commission of Ukraine to publish results of research submitted for PhD and ScD degrees.

Publication of this issue is approved by the Academic Council of V.N. Karazin Kharkiv National University (protocol № 7 from 29.06.2021).

Editor-in-chief

Alexander Korobov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

Editors

Andrey Doroshenko ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Nikolay Mchedlov-Petrosyan ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University, corresponding member of NAS of Ukraine

Managing editor

Anton Zakharov PhD, V.N. Karazin Kharkiv National University
Dmytro Anokhin Technical Secretary

Editorial board

Vladimir Ivanov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Vladislav Cheranovsky ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Sergey Shapovalov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Oleg Yurchenko ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

International advisory board

Mikhail Basilevsky ScD, Prof., Photochemistry Centre RAS, Moscow, Russia
Oleg Kalugin PhD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Alexander Nazarenko PhD, Prof., Buffalo State College, USA
Valeriy Orlov ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Oleg Prezhdo PhD, Prof., University of Southern California, USA
Yuriy Kholin ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Valentyn Chebanov ScD, Prof., SSI "Institute for Single Crystals", Ukraine corresponding member of NAS of Ukraine

Consulting editors

Ivan Vyunnik ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Vasyl Larin ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University
Valentyn Lebed ScD, Prof., V.N. Karazin Kharkiv National University

Address of editorial team: 4 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, Ukraine, V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry; tel.: +38 057 707 51 29.

E-mail: chembull@karazin.ua a.korobov@karazin.ua

All articles have been reviewed.

Certificate of state registration KB № 21563-11463P from 27.07.2015.

© V.N. Karazin Kharkiv National University,
Design, 2021

ЗМІСТ

- 7 Професор Озава і найпрекрасніша молекула. **М.О. Мchedлов-Петросян**
- 9 П'ятдесят років після передбачення C₆₀. **Е. Озава**
- 12 Передчасне відкриття C₆₀. **Е. Озава**
- 16 Особливості кінетики і механізму електровідновлення іонів Ni(II) при осадженні нікелю і композитів Ni–TiO₂ з низькотемпературного евтектичного розчинника. **В.С. Проценко, Д.А. Богданов, Т.Є. Бутиріна, Ф.Й. Данилов**
- 24 Провідність електронних ефектів в молекулі флуоресцеїну: нітро- та аміногрупи у залишку фталевої кислоти. **О. Г. Москаєва, К.І. Островський, С.В. Шеховцов, М.О. Мchedлов-Петросян**
- 33 Квантовохімічні розрахунки електронних спектрів поглинання: Ab initio чи напівемпірика? **В. В. Іванов, П. В. Тростянка, С. М. Коваленко, А. С. Володченко, Т. В. Черножук, Д.С. Степанюк, О. М. Калугін**
- 44 Емпіричні залежності електричної провідності розчинів електролітів від концентрації і температури. **П.В. Єфімов, А.В. Крамаренко, В.О. Томак**

CONTENTS

- 7 Professor Ōsawa and the most beautiful molecule. ***N.O. Mchedlov-Petrosyan***
- 9 Fifty years after the idea of C₆₀ molecule. ***E. Ōsawa***
- 12 Premature discovery of C₆₀. ***E. Ōsawa***
- 16 Features of kinetics and mechanism of Ni(II) ion electroreduction in the course of electrodeposition of nickel and Ni–TiO₂ composites from a deep eutectic solvent. ***V.S. Protsenko, D.A. Bogdanov, T.E. Butyrina, F.I. Danilov***
- 24 Transmittance of electronic effects in the fluorescein molecule: nitro and amino groups in the phthalic acid residue. ***E. G. Moskaeva, K. I. Ostrovskiy, S.V. Shekhovtsov, N.O. Mchedlov-Petrosyan***
- 33 Quantum-chemical calculations of electronic spectra absorption: ab initio or semiempirical methods? ***V. V. Ivanov, P. V. Trostianko, S. M. Kovalenko, A. S. Volodchenko, T. V. Chernozhuk, D. S. Stepaniuk, O. N. Kalugin***
- 44 Concentration and temperature empirical relationships of the electrical conductivity of electrolyte solutions. ***P. Efimov, A. Kramarenko, V. Tomak***

СОДЕРЖАНИЕ

- 7 Профессор Озава и самая прекрасная молекула. ***Н.О. Мчедлов-Петросян***
- 9 Пятьдесят лет после предсказания C₆₀. ***Э. Озава***
- 12 Преждевременное открытие C₆₀. ***Э. Озава***
- 16 Особенности кинетики и механизма электровосстановления ионов Ni(II) при осаждении никеля и композитов Ni-TiO₂ из низкотемпературного эвтектического растворителя. ***В.С. Проценко, Д.А. Богданов, Т.Е. Бутырина, Ф.И. Данилов***
- 24 Проводимость электронных эффектов в молекуле флуоресцеина: гитро- и аминокгруппы в остатке фталевой кислоты. ***Е. Г. Москаева, К. И. Островский, С.В. Шеховцов, Н. О. Мчедлов-Петросян***
- 33 Квантовохимические расчеты электронных спектров поглощения: ab initio или полуэмпирика? ***В. В. Иванов, П. В. Тростянюк, С. Н. Коваленко, А. С. Володченко, Т. В. Черножук, Д. С. Степанюк, О. Н. Калугин***
- 44 Эмпирические зависимости электрической проводимости растворов электролитов от концентрации и температуры. ***П.В. Ефимов, А.В. Крамаренко, В.А. Томак***

УДК 541.12.038.2+541.051.2

ПРОФЕСОР ОЗАВА І НАЙПРЕКРАСНІША МОЛЕКУЛА

М.О. Мchedlov-Петросян

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61002, Україна

✉ mchedlov@karazin.ua

ORCID <https://orcid.org/0000-0001-6853-8411>

У далекому 1997 році мені з колегами довелося опублікувати роботу, присвячену колоїдним розчинам фуллерену C_{60} у воді, а згодом я отримав поштову листівку з Японії з проханням надіслати відбиток цієї статті. Мій співавтор, аспірант (і колишній мій студент) Володя Клочков одразу звернув увагу на зворотну адресу та вигукнув: «Це ж професор Озава, який у 1970 році першим у світі теоретично передбачив можливість утворення такої молекули!». З того часу у нас виник стійкий творчий зв'язок зі знаменитим японським колегою.

І тому, коли наблизився 2000 рік, рік тридцятиріччя цього відкриття, я звернувся до професора Ейджі Озави з проханням написати про це статтю для нашого «Вісника Харківського університету», редактором якого я тоді був. Він відгукнувся, і з'явилася стаття з несподіваною здавалося б назвою «Передчасне відкриття C_{60} », яку ми зараз відтворюємо з люб'язної згоди її автора. Заради справедливості треба сказати, що цю круглу дату відзначили й обговорили в різних наукових виданнях, але стаття написана професором Озавою спеціально для нашого Вісника. [Вісник Харківського університету, 2000, № 477. Хімія. Вип. 5 (28) С. 9-13].

У 1985 році молекула C_{60} була виявлена експериментально англійцем Крото і американцями Керлом і Смоллі, які згодом отримали за відкриття Нобелівську премію. Буквально на півкроку відстали від них німець Кретчмер та американець Хуфман; так буває з Нобелівської премією, яку можуть отримати за одне відкриття не більше трьох учених. А назва «фуллерени» походить від імені архітектора Бакмінстера Фуллера, який проектував будівлі куполоподібної форми.

Тепер усі хіміки, фізики та представники суміжних наук знають, що рязуче пророцтво Озави щодо стійкості поліедральних молекулярних форм вуглецю, насамперед – структури C_{60} , отримало блискуче підтвердження. Кількість публікацій, присвячених молекулам C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} та іншим фуллеренам та їх похідним обчислюється багатьма тисячами. Вони застосовуються в сотнях різних областей, від новітніх нанотехнологій та біомедицини до косметики та виготовлення куль для боулінгу. Фуллерени посіли почесне місце серед інших нановуглецевих структур: нанотрубок, наноцибулин, графенів, наноалмазів та інших.

Надалі наше листування з професором Озавою тривало, і в 2012 році за моєю рекомендацією він написав статтю для журналу «Вісник Національної академії наук України» (№ 9) під назвою «Looking back the best beautiful molecule C_{60} after century of discovery», а потім був одним із рецензентів моєї оглядової статті про розчини фуллеренів у *Chemical Reviews* (2013).

Але експериментальна співпраця з професором Озавою склалася не в галузі фуллеренів. На його пропозицію ми зайнялися на кафедрі фізичної хімії вивченням водних розчинів детонаційних наноалмазів та опублікували на цю тему вже сім спільних статей. Ці роботи – лише невелика частина публікацій за участю професора Озави у сфері дослідження наноалмазів. В очолюваному ним Інституті NanoCarbon Research Institute, як і в інших наукових центрах у різних країнах, постійно вдосконалюються методи отримання та якості цих матеріалів.



Рисунок. Водний колоїдний розчин наноалмазів, виотовлений в NanoCarbon Research Institute.

І такий інтерес японського дослідника до наноалмазів не є випадковим, про що свідчить і його нова популярна стаття, написана спеціально для нашого журналу та наведена нижче. Наноалмаз – це вже не молекула, як C_{60} та інші фуллерени, а матеріал.

І дуже цікаво, що тепер професор Озава дивиться на фуллерени, як на цікавий, красивий, але певною мірою пройдений етап і знаходиться в пошуку та вдосконаленні нової та кориснішої навуглецевої системи. Справді, наноалмази цікаві також ще й тим, що вони є найбільш нешкідливими серед нановуглецевих об'єктів (через sp^3 -гібридизації атомів вуглецю в алмазі). Сподіватимемося, що надії виправдаються.

УДК 541.12.038.2+541.051.2



FIFTY YEARS AFTER THE IDEA OF C₆₀ MOLECULE

E. Ōsawa

NanoCarbon Research Institute, Ltd.

✉ osawa@nano-carbon.jp

 <https://orcid.org/0000-0002-1147-0898>

In contrast to most of the well-known molecules, C₆₀ fullerene is a brainchild of a fantasy-inclined young chemist. It occurred to me 50 years ago in 1970 [1, 2]. Then, 15 years later, C₆₀ was spectroscopically observed by Kroto, Smalley and Curl [3] and finally isolated and confirmed by Krätschmer and Huffman [4]. Stunning sphere and well-proportioned symmetry of the molecule instantly attracted large number of scientists all over the world and the so-called fullerene research fever ensued [5].

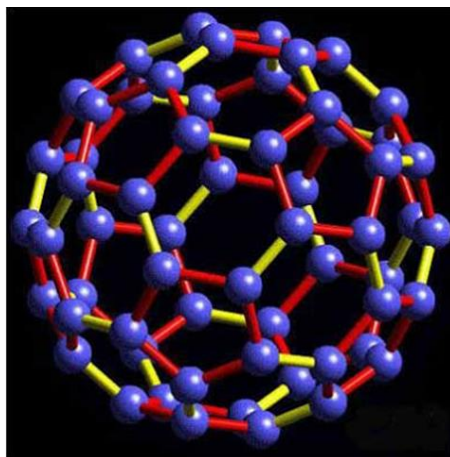


Fig. 1 Computer drawing of C₆₀ molecule. **Purple** = carbon atom, **Red** = single bond, **Yellow** = double bond.

To our disappointment, however, the fever did not last long. In 1996, Kroto, Smalley and Curl were given Nobel Prize of Chemistry for the discovery but in the next year all of them left C₆₀ and turned to carbon nanotubes. Actually I was faster than them to leave C₆₀, finding nanodiamonds more interesting (see below) [6, 7]. As the old Chinese proverb says, "A beauty's life is thin". On the occasion of 50 years anniversary of the idea of C₆₀, let me briefly analyze the reason for the sudden decline of C₆₀ research.

Technically, the production cost was and still remained too high for C₆₀ to become a commodity chemical. In turn, reason for the high cost is that the formation mechanism still remains unclarified. However, these explanations are only phenomenological. The true reason for the decline of our

interests in C₆₀ is the fact that no significant industrial application has ever been found. As a matter of fact, in the beginning every one of us believed that there will be soon found truly useful and new applications but this expectation was never fulfilled. The same thing happened with carbon nanotube (CNT) on grander scale. The CNT fever began only a few years later than C₆₀, and lasted much longer until very recently involving huge number of researchers.

At the moment, no one can give logical explanation on our failure to find highly attractive applications for these novel network structures of carbon atoms. My tentative explanation invokes the fact that carbon atoms comprising C₆₀ and CNT have the same electronic configuration of *sp*²-hybridization as carbon blacks, the cheapest carbon material. Carbon networks based on *sp*²-carbon atoms seems to have inherent and incurable defective properties for use as industrial materials, which cannot be removed by correcting the bulk structure to homogeneous and well-aligned network as in C₆₀ and CNT.

Then, one would ask what the best carbon structure is? At the moment we believe the answer is *diamond in single-nano size*. Note that diamond is chemically composed of *sp*³-hybridized carbon atoms, and basically different from *sp*²-hybridized C₆₀ and CNT. So far micron-sized particles and ultra-thin films have been produced on industrial scales, but these were extremely difficult to process. For these diamonds, the final production forms are the final application forms.

We are now working on nanoparticles of diamonds (Photo 1), which can be readily prepared by a number of methods, the best-known one being detonation. *Detonation nanodiamond* has been known since 1963 [8] but the raw product was extremely tight agglutinates of primary particles [9] (Photo 1). We found attrition milling of the aqueous suspension of raw detonation nanodiamond completely disintegrated the agglutinates into polyhedral primary particles with 2.6±0.5nm in diameter (Fig. 2) [10, 11]. These findings comprise a remarkable breakthrough.

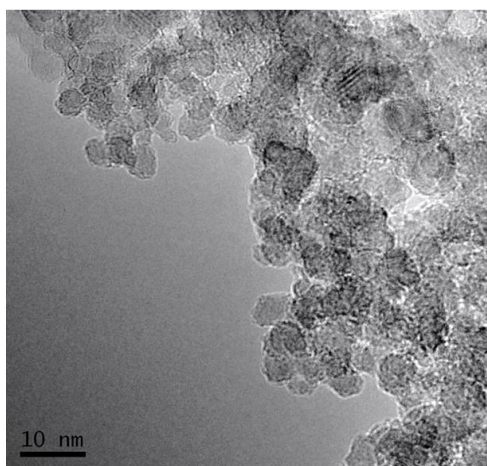


Photo 1 TEM image of primary particles of detonation nanodiamond particles. These have once been dispersed in water by careful attrition milling, but re-aggregated during drying for TEM observation.

Our preliminary studies indicate that solid materials dispersed with the primary particles of detonation nanodiamond acquire high degree of toughness without harming the original elastic and other properties of the host material [12]. It seems that we have finally reached a truly powerful form of carbon material in nanodiamonds after a long detour. Even though the classic beauty of C₆₀ will remain permanently and remembered by many scientists, I shall, at least for the moment, not come back to this molecule.

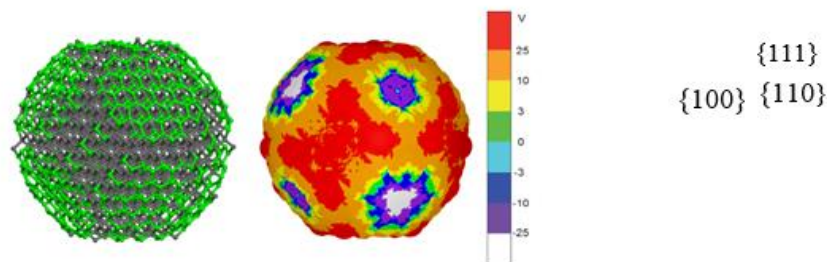


Fig. 2 Geometry-optimized structure drawings of the primary particles of detonation nanodiamond. From left to right, wire-mesh, surface charge distribution, and line drawings. Drawn by Professor A. Barnard.

References

1. ‘Superaromaticity (in Japanese),’ Ōsawa, E. *Kagaku (Chemistry)*, **1970**, 25, 854.
2. ‘Aromaticity (in Japanese),’ Yoshida, Z.; Ōsawa, E. *Kagaku Dojin: Kyoto*, **1971**, pp 191.
3. ‘C₆₀: Buckminsterfullerene,’ Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O’Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, 318, 162. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
4. ‘Solid C₆₀: a new form of carbon,’ Krätschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. *Nature*, **1990**, 347, 354. <https://doi.org/10.1038/347354a0>
5. ‘Premature Discovery of C₆₀,’ Ōsawa, E. *Kharikov Univ. Bull., Chem. Series*, **2000**, No. 477, Issue 5 (28), 13 pages.
6. ‘Single-nano Buckydiamond Particles,’ Ōsawa, E. in “Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine,” Ho, D. (Ed.), Springer Sci.+ Business Media, LLC, 2010, Chapter 1, pp. 1-33.
7. ‘Nanodiamond & Its Application to Drug Delivery,’ Ōsawa, E.; Ho, D., *J. Med. Allied Sci.* **2012**, 2, 31.
8. ‘On the history of the discovery of nanodiamond synthesis,’ Danilenko, V. V. *Phys. Solid State*, **2004**, 46, 595. <https://doi.org/10.1134/1.1711431>
9. ‘Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration,’ Krüger, A.; Kataoka, F.; Ozawa, M.; Aleksenskii, A.; Vul’, A. Ya; Fujino, Y.; Suzuki, A.; Ōsawa, E. *Carbon* **2005**, 43, 1722. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.020>
10. ‘Unusual hygroscopic nature of nanodiamonds in comparison with well-known porous materials,’ Piña-Salazar, E.-Z.; Sakai, T.; Ōsawa, E.; Futamura, R.; Kaneko, K. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2019**, 549, 133. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.053>
11. ‘Primary particles of detonation nanodiamond isolated and characterized’ Ōsawa, E.; Barnard, A.; Yamanoi, R.; Sasaki, S.; Tanaka, T.; Korepanov, V.; Song, L.; Revay, Z. manuscript in preparation.
12. Unpublished results.

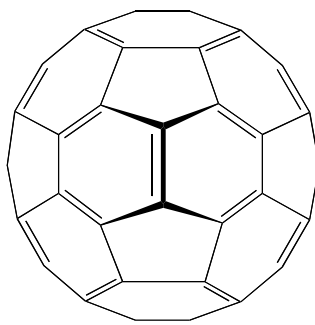
Надіслано до редакції 31 грудня 2020 р.

УДК 541.12.038.2+541.051.2

PREMATURE DISCOVERY OF C₆₀**E. Ōsawa***NanoCarbon Research Institute, Ltd.*✉ osawa@nano-carbon.jp <https://orcid.org/0000-0002-1147-0898>**Introduction**

I am always amazed whenever I find seemingly simple rules prevail in nature. The structural principle of fullerene carbon is an example: network of any number of hexagons and exactly twelve pentagons forming a closed cage. Once this principle was understood, then so many structural variations were discovered one after the other including carbon nanotubes, carbon nanoparticles, and higher fullerenes in a short period of time, and now we recognize that fullerenes, namely the closed form of graphite having no edge, are of rather general occurrence[1].

No less amazing about fullerenes is that we did not know their existence only until recently, but they were there since ancient times, even before human being appeared on earth. Perhaps for this reason, people are curious if any scientist made notice of this ubiquitous form of carbon before the seminal discovery of C₆₀ (**1**), the masterpiece of fullerenes, by Kroto and others in 1985 [2]. As it turned out, several people had thought about C₆₀ molecule before them. For a notable example, I learned that Professor Schleyer once discussed the possibility of synthesizing this super-cage structure with Professor Chapman, who thereupon invested a few graduate students into this job. Unfortunately, the Chapman route did not work and they never published anything. This took place in 1980s [3]. Earlier, Drs. A. Stankevich and E. Gal'pern performed Hückel molecular orbital calculations of C₆₀ to obtain the now-well known characteristics of its frontier orbitals with five-fold degenerate HOMOs, and the three-fold degenerate LUMOs, the latter penetrating deep into bonding energy level, and published the results in a Russian journal [4].

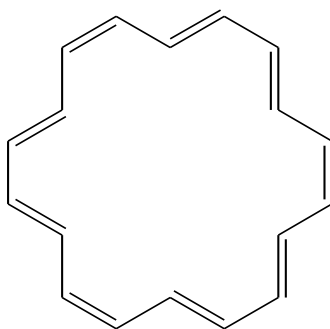
**1**

Chronologically speaking, I happened to be the first lucky guy. My youthful essay about the prediction on the possible electronic stability of soccer-ball molecule (as I called it at that time) was printed first in 1970 in a local chemical journal [5], then after revision in the following year as the last Chapter of my first book [6]. This book has long been out of print. These two publications can be hardly found in any library outside Japan because both of them are written in Japanese. Nevertheless, after fullerene research became popular, my 1970 journal article was cited more than 120 times as I found while checking Citation Index a few years ago. Apparently most of the authors quoted the work even without reading it. In order to respond to the intense interest in the first description of C₆₀ from so many people, I am writing this short article.

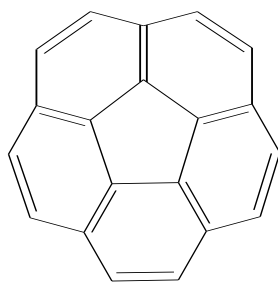
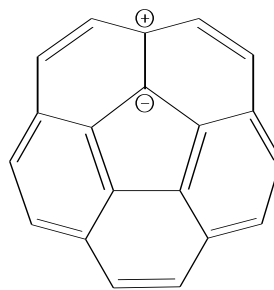
Attempted Extension of Aromaticity

Actually I mentioned about my premature discovery of C_{60} in some detail when I was invited to a Royal Society Meeting organized by Sir Kroto in 1992, and the content of the talk was published in the following year [7]. It would certainly be not appropriate to repeat the content here, but let me briefly reproduce its essence for Russian readers.

When I first thought of C_{60} , I had just come back home from 3 years of post-doctoral stint in the US and took up a post of assistant professor in Hokkaido University. Naturally I was looking for a new project to start my carrier as an independent reseacher. One of the popular topics at that time among organic chemists was the non-benzenoid aromaticity. Although I liked the expansion of the old but vague concept of aromaticity to a wider structural framework with the theoretical prediction by Hückel as the guiding principle, I was too late. The beautiful work of Franz Sondheimer on annulenes, especially the magnificent molecule of [18]annulene (**2**), soared so high before me like Mt Everest that all subsequent works in this field seemed like an imitation of his style [8]. How can I circumvent the disadvantage of a late comer? After some thoughts I came across an idea of enlarging the dimension. It seemed that no one ever attempted to escape from the dogma of delocalizing conjugated π -electron system over a planar molecule. Why not three-dimensional delocalization which should give much higher aromatic stabilization?

**2**

The key molecule I had in mind at that point was corannulene (**3**). I knew about this molecule since one of the evening seminars of Professor Schleyer's group in Princeton took it up soon after the synthesis by Barth and Lawton in 1968. Interests in the seminar centered around its unknown structure: there were two possibilities, double-looped planar non-benzenoid aromatic (**4**, inside 4π , outside 14π , both aromatic), and tub-shaped benzenoid. After coming back to Japan, I read the result of X-ray analysis of corannulene single crystal by Lawton [9]. To my surprise, it was a shallow tub, apparently a compromise between the non-benzenoid and benzenoid aromatics. It still took sometime before I could connect the corannulene structure with 3D aromaticity. One day as I was watching my small son playing with a soccer ball, I suddenly saw that soccer ball had the structure of corannulene. Closer look revealed that corannulene constitutes its basic pattern, nicely overlapped with each other to cover spheroidal surface. Instantly I saw that this is an ideal model of 3D-aromaticity! I soon learned that the geometry of soccer ball is one of the Archimedean non-regular solids called truncated icosahedron.

**3****4**

Afterthoughts

The following are the results of my recent analysis on the reason why I stopped to work on C₆₀. For the following few days since I noticed the possibility of constructing a molecule having the geometry of truncated icosahedron from sixty sp²-hybridized carbon atoms, I enjoyed thinking of the molecular ball, but then finally I decided to abandon, a decision later proved to be the greatest mistake I have ever made in my life. The reasons of my abandoning C₆₀ are as follows. First I thought about the possibility of building up C₆₀ step by step by the method of organic synthesis, but it soon became clear that this molecule was too difficult. I was not good at the art of organic synthesis, anyway. I was then concerned about many benzene rings in C₆₀. The known molecular structure of corannulene retaining planar benzene rings seemed to me to indicate the dominance of the aromaticity of benzene, a masterpiece of all aromatic molecules. Typical non-benzenoid aromatic molecules like [18]annulene and cyclopropenium tactfully avoid the inclusion of hexagons, which may disturb extensive delocalization of π -electrons but confine the conjugative delocalization within hexagons.

My memory of C₆₀ was still clear when I saw the *Nature* paper [2] 15 years later that reported the first observation of C₆₀. Evidence of structure the authors presented in that paper was weak, but I wished to believe that this is an experimental proof of the superaromaticity I had in mind. Then I became uneasy to realize that C₆₀ was formed *spontaneously* during laser ablation of graphite and annealing in helium thereafter. Indeed, if C₆₀ were truly 3D-aromatic and exceptionally stable, the wisest way to make it must be to let carbon atoms work themselves to form the stable structure spontaneously. Why did I fail to recognize this natural route to obtain C₆₀? Obviously the formation of such a large cage structure is accompanied by a large loss of entropy, hence must be thermodynamically very unfavorable process. Continued failure in the total synthesis of C₆₀ even now attests to this thermodynamic principle. It is now clear that the secret of success by Kroto and others is the use of extremely high temperatures in their experiments, which must have compensated the entropic disadvantage to turn the free energy of formation of C₆₀ to a negative value.

Thus, I understood that my task of designing the preparation of C₆₀ in 1970 was a very hard one. Chemists generally do not think of temperatures like 20,000 K (temperature at the site of laser ablation), but our maximum reachable temperature is that of flash vacuum pyrolysis, about 1300 K, above which all organic compounds decompose. This was a mental pitfall that appears when an organic chemist thinks of the one-step preparation of entropically unfavorable molecule. There is another reason why we need high temperature to form C₆₀. On the basis of recent computational-theoretical studies, we know that the crucial step to achieve the symmetric pattern of C₆₀, in which all the pentagons are isolated and surrounded only by hexagons, is believed to be an energetically very expensive step called Stone-Wales rearrangement [10].

What about the danger of destructive decomposition of C₆₀ at temperatures higher than 1300 K? How C₆₀ molecules survive in temperatures of several thousand K after they are formed? Actually C₆₀ molecules survived in the experiments of Kroto *et al.*, because, in my opinion, two key factors acted favorably and effectively to avoid thermal decomposition. These factors are rapid cooling and closed structure. At very high temperatures, the fullerene-forming reactions are complete in a split of a second, therefore extremely rapid cooling can be applied, and was actually applied in their experiment. The second factor, closed structure of C₆₀ (or in general fullerenes), precludes large vibrational modes. C₆₀ has only four very weak vibrational frequencies in the infrared, thus the initial steps of thermal decomposition are strongly suppressed. Hence, all the conditions for C₆₀ formation were miraculously satisfied in their experiments.

At this point, I am again impressed to see another manifestation of very simple principle controlling the formation process of fullerenes. The new principle is the 'rigid cage structure'. One of the advantages of having a structure without edge is the absence of dangling bonds. This is well known since Kroto and his coworkers used this idea to propose the closed structure for C₆₀. However, another advantage of the rigid cage has never been well recognized before, which is to protect the molecule from decomposing by suppressing the seed of decomposition, the thermal vibration, as mentioned above.

Final words

In retrospect, if I were to continue the work on C₆₀ in 1970, I had to have enough imagination and drive to foresee and solve all those problems as mentioned above. This task was clearly too hard, and it almost seems natural that I abandoned the project at that time. The bitter oversights notwithstanding, however, I still feel myself as very lucky. I am rejoiced by the fact that a dream came true while I am still alive. I even participated in its research and watched my brainchild growing up quickly to eventually become probably the best studied of all the known molecules in the history of science: more than 20,000 papers on C₆₀ have been published by now. All three awardees of 1996 Nobel Prize for Chemistry generously referred my 1970 article at the beginning of their Nobel lectures [11]. At the moment, industrial applications of fullerene carbons are imminent and it is truly exciting to imagine myself watching flat-panel display of a wall TV illuminated by electron beam from carbon nanotubes in not too distant future. I am thankful to the lucky star under which I was born.

References





1. 'Fullerenes and Related Structures', Topics in Current Chemistry Series, No. 199, Hirsch, A. (Ed.), Springer Verlag: Berlin, 1999, pp. 246.
2. 'C₆₀: Buckminsterfullerene,' Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, *318*, 162. <https://doi.org/10.1038/318162a0>
3. 'Synthetic Approaches toward Molecular and Polymeric Carbon Allotropes,' Diederich, F.; Rubin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1101. <https://doi.org/10.1002/anie.199211013>
4. 'About Hypothetical Systems: Carbododecahedron, s-Icosahedron, and Carbo-s-icosahedron,' Bochvar, D. A.; Galpern, E. G. *Dok. Acad. Nauk SSSR*, **1973**, *209*, 610.
5. 'Superaromaticity,' E. Ōsawa, *Kagaku (Chemistry)*, **1970**, *25*, 854.
6. 'Aromaticity (in Japanese),' Yoshida, Z.; Ōsawa, E. *Kagaku Dojin*: Kyoto, 1971, pp 191.
7. 'The evolution of the football structure for the C₆₀ molecule: a retrospective', E. Ōsawa, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1993**, *343*, 1. <https://doi.org/10.1098/rsta.1993.0035>
8. 'Aromaticity and Antiaromaticity,' Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y., John Wiley & Sons: New York, 1994, pp. 313.
9. Barth, W. E.; Lawton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 1730. <https://doi.org/10.1021/ja00736a028>
10. "Computational Modelling of the Elemental Catalysis in the Stone-Wales Fullerene Rearrangements," Slanina, Z.; Zhao, X.; Mhlik, F.; Ozawa, M.; Ōsawa, E. *J. Organometal. Chem.* **2000**, *6*, 312.
11. 'Dawn of the fullerenes: conjecture and experiment,' Curl, R. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1567; 'Symmetry, space, stars, and C₆₀,' Kroto, H. *idem*, 1579; 'Discovery of the fullerenes,' Smalley, R. E. *idem*, 1595. <https://doi.org/10.1002/anie.199715661>, <https://doi.org/10.1002/anie.199715781>, <https://doi.org/10.1002/anie.199715941>.

Надіслано до редакції 1 травня 2000 р.

УДК 544.65

ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ І МЕХАНІЗМУ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ІОНІВ Ni(II) ПРИ ОСАДЖЕННІ НІКЕЛЮ І КОМПЗИТІВ Ni–TiO₂ З НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕВТЕКТИЧНОГО РОЗЧИННИКА**В.С. Проценко^а, Д.А. Богданов^б, Т.Є. Бутиріна^с, Ф.Й. Данилов^д***ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпро, просп. Гагаріна, 8, 49005, Україна*

- a) ✉ vprotsenko7@gmail.com,
b) ✉ bogdanov95@yahoo.co.jp,
c) ✉ butan@email.ua,
d) ✉ fdanilov@optima.com.ua

-  <https://orcid.org/0000-0002-5959-0426>
 <https://orcid.org/0000-0002-6741-9901>
 <https://orcid.org/0000-0002-0619-6783>
 <https://orcid.org/0000-0001-6058-6056>

Уперше вивчені кінетичні закономірності процесу розряду іонів нікелю з електроліту на основі нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників. Дослідження проведено з використанням електролітів на основі ethaline – рідкої евтектичної суміші холін хлориду і етиленгліколю у молярному співвідношенні 1:2, відповідно, у якій розчиняли 1 М NiCl₂·6H₂O. Показано, що уявні коефіцієнти перенесення для електрохімічного процесу у системі Ni(II)/Ni(0) в ethaline дорівнюють $\alpha=0.309$ і $\beta=0.255$ для анодної і катодної реакцій, відповідно. Отримані значення важко інтерпретувати в рамках відомих критеріїв стадійності. Для пояснення цього ефекту застосовано теоретичні уявлення, запропоновані Гілеаді, згідно з якими при електроосадженні металів електричний заряд переноситься через межу поділу фаз металевими іонами, а не електронами, і тому потенційний енергетичний бар'єр в подвійному електричному шарі стає сильно несиметричним (відхилення коефіцієнту перенесення від 0.5). Виявлено, що при введенні частинок TiO₂ (0-10 г/дм³) до електроліту на основі ethaline спостерігається гальмування електрохімічного відновлення іонів нікелю(II) унаслідок часткового блокування поверхні електроду адсорбованими колоїдними частинками діоксиду титану.

Ключові слова: кінетика і механізм, електрохімічна реакція, іони нікелю, низькотемпературний евтектичний розчинник, коефіцієнт перенесення, енергетичний бар'єр, електроосадження композитів, діоксид титану, адсорбція.

Вступ

Електрохімічно осаджені покриття нікель–діоксид титану привертають значну увагу через їх привабливі функціональні властивості. Так, впровадження дисперсних частинок у нікелеву електроосаджену матрицю сприяє підвищенню мікротвердості, зносостійкості та корозійної стійкості [1–4], надає фотоіндуковану гідрофільність і фотокаталітичну активність, що визначає здатність покриттів до самоочищення [5], а також можливість використання для фотокаталітичного очищення стічних вод від органічних забруднювачів [6, 7]. Окрім того, електроосаджені Ni–TiO₂ композити можуть бути використані як електрокаталізатори у паливних елементах для окислення метанолу [8], а також при виділенні водню і кисню шляхом електролізу води [9, 10].

Традиційно гальванопокриття Ni–TiO₂ осаджують з використанням "звичайних" водних електролітів [1–6, 8]. Втім, нещодавно, було показано, що покриття Ni–TiO₂ можна отримувати з електролітів на основі нового типу іонних рідин – низькотемпературних евтектичних розчинників (deep eutectic solvents, DESs) [7, 9, 10]. DES являють собою аналоги низькотемпературних іонних рідин і є евтектичними сумішами певних органічних і органічних сполук, в яких за рахунок взаємодії між компонентами відбувається електролітична дисоціація [11, 12]. На відміну від "звичайних" іонних рідин, DES є дешевими, доступними і екологічно прийнятними середовищами для використання у різноманітних галузях науки і виробництва, зокрема, в електрохімії і електрохімічному електроосадженні [11–14].

Розробка і удосконалення процесів електроосадження композиційних покриттів Ni–TiO₂ немислимі без встановлення особливостей кінетики і механізму електродних процесів, що відбуваються на катоді. Незважаючи на наявні дані стосовно впливу умов електролізу на склад, мікроструктуру, морфологію поверхні і різноманітні властивості утворюваних електролітичних покриттів нікелем і композитом Ni–TiO₂ з електролітів на основі DES [7, 9, 10, 14–16], наразі

нез'ясованими залишаються питання стосовно стадійного характеру перенесення заряду при розряді іонів нікелю. Вплив частинок діоксиду титану на кінетику процесу розряду іонів Ni(II) з електроліту на основі DES ще не встановлений. Без накопичення і узагальнення таких даних неможлива розробка рекомендацій стосовно методик керованого синтезу композиційних покриттів із прогнозованим складом і електрокаталітичними властивостями.

Тому метою даної роботи було визначення особливостей механізму стадійного перенесення заряду для процесу електроосадження/ електророзчинення нікелю з електроліту на основі DES та встановлення характеру впливу на цей процес сумісного процесу впровадження частинок діоксиду титану у електроосажену металеву матрицю.

Методика експерименту

У роботі використовували низькотемпературний евтектичний розчинник ethaline, що є евтектичною сумішшю холін хлориду і етиленгліколю (у молярному співвідношенні 1:2, відповідно) [11]. Синтез цього DES, а також електроліту, що містить 1 М NiCl₂·6H₂O та 0–10 г/дм³ TiO₂ (Degussa P 25, середній діаметр частинок 25–30 нм) здійснювали за методиками, детально описаними раніше [7, 9, 16, 17].

Розчинник ethaline готували змішуванням компонентів при температурі приблизно 70°C за умов перемішування магнітною мішалкою до утворення однорідної рідини. Далі при тій же температурі і безперервному перемішуванні вводили розрахункову кількість твердої солі NiCl₂·6H₂O, перемішування продовжували до повного розчинення твердих кристалів. Наважку нанопорошку діоксиду титану вводили в отриманий електроліт і далі отриману систему піддавали обробці в ультразвуковому диспергаторі УЗДН-А (частота 22,4 кГц, питома потужність 340 Вт/дм³, тривалість 1 година) для забезпечення рівномірного розподілу колоїдних часточок по об'єму рідини. Таку ж ультразвукову обробку проводили перед кожним експериментом з електроосадження.

Електролітичне осадження покриттів проводили на платиновому електроді (0,28 см²), впаяному у скло. Протиелектродом слугувала нікелева пластинка (видима площа поверхні ~2 см²). Електроосадження проводили в гальваностатичному режимі (стабілізоване джерело живлення Electronics 30V 6A) при катодній густині струму 10 мА/см² і температурі 40°C. Тривалість електролізу підбирали таким чином, щоб товщина покриттів становила близько 10 мкм. Методика аналізу хімічного складу композиційного покриття Ni–TiO₂ описана в роботі [7].

Вольтамперні дослідження (лінійна вольтамперометрія) проводили у скляній термостатованій комірці (40°C) за триелектродною схемою. При цьому робочим електродом була платинова пластинка зі свіжеосадженим шаром нікелю (або, в окремих випадках, композитом Ni–TiO₂, про що окремо зазначено в тексті), отриманим відповідно до описаної вище методики з електроліту на основі ethaline. Допоміжним електродом слугувала нікелева пластинка (~2 см²). Потенціали вимірювали відносно срібної проволочки, що використовується в DES на основі холін хлориду як квазі-електрод порівняння [7, 17].

Всі електрохімічні дослідження проводили за допомогою потенціостата Reference 3000 (Gamry, США). Омична складова електродних потенціалів вимірювалася і автоматично компенсувалася за допомогою компенсатора, вбудованого в потенціостат. Швидкість розгортки потенціалу варіювали в межах від 20 до 100 мВ/с.

Результати та їх обговорення

Рис. 1 показує катодні і анодні ділянки поляризаційних кривих, отриманих на нікелевому електроді в розчиннику ethaline та в ethaline, що містить розчинену сіль NiCl₂·6H₂O. Як видно, у Ni-вмісному електроліті хвиля катодного струму електровідновлення іонів Ni(II), розташована при потенціалах, що на 150–200 мВ позитивніші, ніж ті, що відповідають хвилі електровідновлення компонентів фонового електроліту. Таким чином, процес відновлення іонів Ni(II) з утворенням осаду металічного нікелю відбувається практично зі 100% виходом за струмом, що підтверджується даними незалежних гравіметричних вимірювань (в інтервалі густин струму до ~10 мА/см²). Криві аналогічного вигляду були отримані у роботах [17, 18] в електролітах зі складами, близькими до використаного в даному дослідженні. Слід зазначити, що

анодні ділянки поляризаційної залежності для електролітів обох складів практично збігаються. Це означає, що наявність іонів Ni(II) у електроліті не впливає на анодний процес розчинення металевго нікелю.

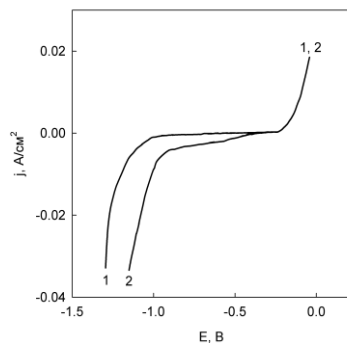


Рисунок 1. Поляризаційні криві, отримані на нікелевому електроді в ethaline (1) та в розчині 1 M NiCl₂·6H₂O в ethaline (2)

Слід зазначити, що поляризаційні криві, наведені на рис. 1, отримані при швидкості розгортки потенціалу 20 мВ/с. Збільшення швидкості сканування до 50 та 100 мВ/с практично не впливає на вигляд і розташування кривих, що вказує на відсутність дифузійних обмежень. Всі поляризаційні криві, зображені на наступних рисунках, зареєстровані при швидкості розгортки потенціалу 20 мВ/с.

При вивченні механізму будь-якого електрохімічного процесу, у брутто-реакції якого беруть участь кілька електронів, принциповим є питання стосовно того, перенесення якого електрону є уповільненою стадією реакції. Зазвичай вважається, що одночасне перенесення кількох електронів вимагає вельми високої енергії активації, ніж при послідовному перенесенні, і тому в елементарному акті перенесення заряду найбільш ймовірним є участь тільки одного електрона [19]. Є всі підстави вважати, що така закономірність буде справедливою і для електрохімічного осадження нікелю з DES.

Для встановлення стадії з уповільненим перенесенням електрона використовують низку критеріїв, які переважно ґрунтуються на порівняння тафелівських нахилів відповідних катодних і анодних ділянок поляризаційних залежностей [20]. На рис. 2 наведені відповідні ділянки катодного та анодного сегменту поляризаційної кривої катодного електроосадження та анодного розчинення нікелю, відповідно.

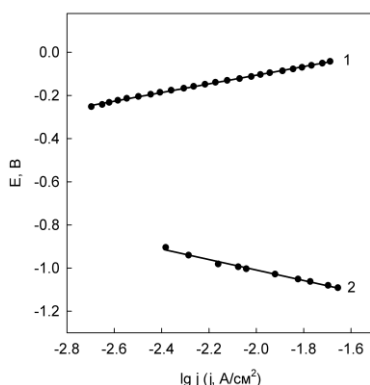


Рисунок 2. Фрагменти поляризаційних кривих анодного розчинення (1) і катодного осадження (2) нікелю в тафелівських координатах. Електроліт – 1 M розчин NiCl₂·6H₂O в ethaline (2)

Видно, що при достатньому віддаленні від рівноваги як анодна, так і катодна ділянки поляризаційної кривої добре спрямляються в координатах рівняння Тафеля, звідки були визначені уявні коефіцієнти перенесення: $\alpha=0.309$ та $\beta=0.255$ для анодної та катодної реакцій, відповідно.

Втім, застосування відомих критеріїв стадійності наштовхується на труднощі, оскільки сума уявних коефіцієнтів перенесення для катодної та анодної реакцій повинна дорівнювати

загальній кількості електронів, що беруть участь у процесі (в даному випадку, очевидно, це два електрони) [20], що явно не виконується у даному випадку.

Слід зазначити, що на можливість реалізації такої ситуації при електрохімічному осадженні/розчиненні металів вказувалося у роботі Гілеаді [21], де було підкреслено, що електричний заряд в таких процесах переноситься через межу поділу фаз металевими іонами, а не електронами. Тому іони металу мігрують у сильному електричному полі подвійного електричного шару, що створює передумови для сильно вираженої несиметричності потенціального бар'єру. При цьому у випадку, коли металічний іон пов'язаний у комплекс з аніонами з утворенням негативно зарядженого комплексного іона (а саме така ситуація характерна для осадження нікелю з ethaline, де іони нікелю існують у формі комплексів $[\text{NiCl}_3(\text{Eg})_3]^-$ та $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, де Eg – етиленгліколь [17]), уявні коефіцієнти перенесення визначаються співвідношенням між товщинами частин подвійного електричного шару, обмежених внутрішньою і зовнішньою площинами Гельмгольца [21]:

$$\alpha + \beta = \delta_{\text{ІНР}} / \delta_{\text{ОНР}} \quad (1)$$

де $\delta_{\text{ІНР}} / \delta_{\text{ОНР}}$ – відношення товщин частин ПЕШ, обмежених внутрішньою і зовнішньою площинами Гельмгольца, відповідно.

Якщо підставити отримані експериментально величини α і β для катодного осадження/анодного розчинення нікелю в ethaline, то відповідно до рівняння (1) виходить, що $\delta_{\text{ІНР}} / \delta_{\text{ОНР}} = 0.564$. Отже, звідси випливає, що електроактивні нікельовмісні комплексні аніони при осадженні нікелю з DES специфічно адсорбовані на поверхні електрода і розташовані на внутрішній площині Гельмгольца. Згідно з розрахунками [22], така ситуація часто реалізується при осадженні металів і означає, що активований комплекс при перенесенні заряду у процесі осадження металів часто розташовується ближче до початкового (вихідного) стану, ніж до стану продуктів. Таким чином, сильно занижений (у порівнянні зі "звичайним" значенням 0.5) коефіцієнт перенесення при розряді іонів нікелю з DES відповідно до концепції, розвинутої Гілеаді, обумовлений сильною несиметричністю потенціального енергетичного бар'єру.

Що стосується природи уповільненої стадії перенесення заряду (перший чи другий електрон), то ми схилиємося до думки, що в даному випадку швидкістю визначальною є стадія за участю першого електрона (у катодному напрямку процесу), що є типовою ситуацією для електроосадження різноманітних металів [21]. Справді, якщо б уповільненим було перенесення заряду за участю другого електрона (при рівноважному перенесенні першого), то за рахунок наявності попередньої рівноважної реакції уявний коефіцієнт перенесення перевищував би одиничне значення (навіть за умови сильної несиметричності енергетичного бар'єру) [21], що явно суперечить отриманим експериментальним даним.

З поляризаційних кривих, наведених на рис. 3, випливає, що додавання частинок TiO_2 до ethaline практично не впливає на вигляд і розташування поляризаційної кривої. Це означає, що частинки діоксиду титану в даній системі є електрохімічно неактивними. На цьому ж рисунку для порівняння наведена поляризаційна крива платиновому електроду в фоновому електроліті (ethaline), де, як і очікувалося, перенапряга катодного процесу суттєво нижча, ніж на нікелевому електроді.

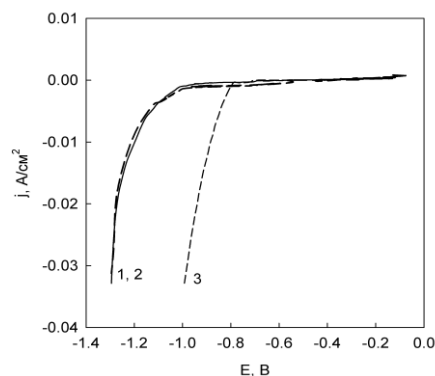


Рисунок 3. Поліаризаційні криві, отримані на нікелевому електроді в ethaline (1), в ethaline + 5 г/дм³ TiO_2 (2), а також в в ethaline на платиновому електроді (3)

Однак, як встановлено раніше, частинки TiO_2 здатні вбудовуватися у нікелеву матрицю в процесі електроосадження з розчину на основі ethaline [7, 9, 10]. Залежність вмісту дисперсної фази в утворюваному композиційному покритті від концентрації діоксиду титану в колоїдному електроліті наведена в табл. 1. Напевне, процес впровадження частинок TiO_2 в нікелеву матрицю відбувається за рахунок адсорбції частинок оксидної фази, що необоротно адсорбуються на свіжеутворюваній металевій поверхні, яка постійно оновлюється за рахунок електроосадження, та подальшого "зарощування" адсорбованих часточок [7, 9]. При цьому частинки TiO_2 , що адсорбувалися на поверхні нікелевої матриці і, як показано вище, є електрохімічно неактивними, повинні частково блокувати електродну поверхню. В такому разі повинно спостерігатися гальмування електрохімічної реакції розряду іонів нікелю.

Таблиця 1. Залежність вмісту діоксиду титану в композиційному покритті Ni–TiO₂ від концентрації TiO₂ в електроліті на основі ethaline

Концентрація TiO ₂ в електроліті, г/дм ³	Вміст дисперсної фази в покритті, мас.%
1	7.80
2	8.40
5	9.95
10	10.05

Дійсно, як випливає з даних рис. 4, при введенні TiO_2 до складу електроліту та збільшенні його концентрації спостерігається помітний зсув ділянки поляризаційної кривої, що відповідає процесу розряду іонів Ni(II), у бік більш негативних значень електродного потенціалу (тобто інгібування електродної реакції). При відносно високому вмісті TiO_2 в електроліті і при достатньо високих катодних густинах струму можливо досягнення потенціалів, коли починається електрохімічне розкладання компонентів розчинника ethaline. Це приводить до помітного зниження виходу за струмом реакції осадження нікелю (менше 100%).

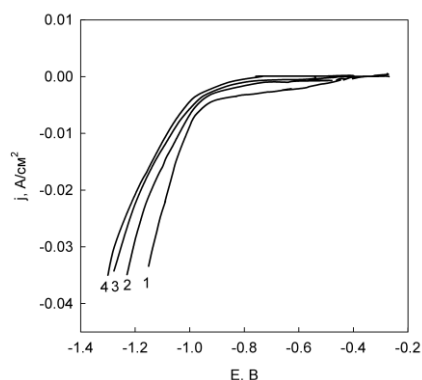


Рисунок 4. Поліаризаційні криві, отримані на нікелевому електроді в розчині 1 М NiCl₂·6H₂O в ethaline, що містить TiO₂, г/дм³: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10

Для того щоб підтвердити механізм інгібування реакції електроосадження нікелю в ethaline за рахунок часткового блокування електродної поверхні інертними часточками діоксиду титану, впровадженими в покриття, були порівняні поляризаційні криві розряду іонів нікелю, отримані на "чистому" нікелевому електроді і електроді, виготовленому з композиту Ni–TiO₂, електроосадженого з досліджуваного електроліту (рис. 5). Як видно з отриманих даних, при проведенні катодного відновлення іонів нікелю на свіжеосадженому композиційному покритті Ni–TiO₂, спостерігається помітне гальмування електрохімічної реакції розряду іонів нікелю. В цьому випадку ділянки поверхні, де локалізовані впроваджені в нікелеву матрицю частинки діоксиду титану, є аналогами частково заблокованих ділянок поверхні електроду за рахунок адсорбції TiO_2 при проведенні процесу в колоїдному електроліті. Очевидно, що ефект відповідного зсуву поляризаційної кривої в бік більш негативних потенціалів абсолютно аналогічний тому, що проявляється для кривих 2–4 на рис. 4.

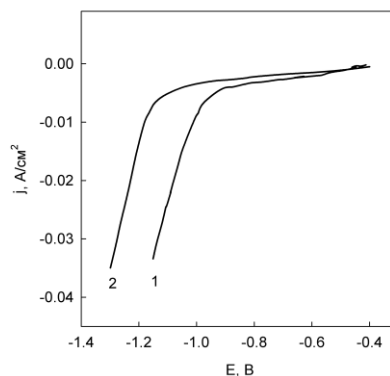


Рисунок 5. Поляризаційні криві, отримані на нікелевому електроді (1) і на електроосадженому композиційному покритті Ni–TiO₂ (10 мас.% TiO₂) (2) в розчині 1 М NiCl₂·6H₂O в ethaline

Висновки

Отримані експериментальні дані про уявні коефіцієнти перенесення для електрохімічної реакції, що відбувається у системі Ni(II)/Ni(0) в ethaline, можуть бути інтерпретовані в рамках теоретичної концепції, розвинутої Гілеади, відповідно до якої сильне відхилення коефіцієнту перенесення катодної реакції від 0.5 при осадженні металів пояснюється тим, що електричний заряд переноситься через межу поділу фаз металевими іонами, а не електронами, що створює передумови для сильно вираженої несиметричності потенціального бар'єру.

При осадженні композиційного покриття Ni–TiO₂ з електроліту на основі ethaline відіграють роль своєрідних поверхнево-активних інгібіторів, що помітно гальмують процес розряду іонів Ni(II).

References

1. Thiemig D., Bund A. Characterization of electrodeposited Ni–TiO₂ nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, **2008**, 202, 2976-2984. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.10.035>
2. Chen W., Gao W. Sol-enhanced electroplating of nanostructured Ni–TiO₂ composite coatings – the effects of sol concentration on the mechanical and corrosion properties. *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 6865-6871. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.079>
3. Chen W., He Y., Gao W. Electrodeposition of sol-enhanced nanostructured Ni–TiO₂ composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, **2010**, 204, 2487-2492. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.036>
4. Mohajeri S., Dolati A., Ghorbani M. The influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of Ni–TiO₂ nanocomposite single layer and multilayer structures on copper substrates. *Surface and Coatings Technology*, **2015**, 262, 173-183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.042>
5. Spanou S., Kontos A.I., Siokou A., Kontos A.G., Vaenas N., Falaras P., Pavlatou E.A. Self cleaning behaviour of Ni/nano-TiO₂ metal matrix composites. *Electrochimica Acta*, **2013**, 105, 324-332. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.174>
6. Mohajeri S., Dolati A., Ghorbani M. The photoinduced activity of Ni–TiO₂/TiO₂ multilayer nanocomposites synthesized by pulse electrodeposition technique. *International Journal of Electrochemical Science*, **2017**, 12, 5121-5141. <http://dx.doi.org/10.20964/2017.06.50>
7. Danilov F.I., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Protsenko V.S. Electrodeposition of Ni–TiO₂ composite coatings using electrolyte based on a deep eutectic solvent. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **2019**, 55, 138-149. <http://dx.doi.org/10.3103/S106837551902008X>
8. Abdel Aal A., Hassan H.B. Electrodeposited nanocomposite coatings for fuel cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**, 477, 652-656. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.116>
9. Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Kityk A.A., Baskevich A.S., Danilov F.I. Application of a deep eutectic solvent to prepare nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ coatings as electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2019**, 44, 24604-24616. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.188>

10. Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Kityk A.A., Korniy S.A., Danilov F.I. Ni–TiO₂ functional composite coatings deposited from an electrolyte based on a choline-containing ionic liquid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2020**, 93, 1525-1532. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427220100067>
11. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews*, **2014**, 114, 11060-11082. <http://dx.doi.org/10.1021/cr300162p>
12. Zhang Q., Vigier K.D.O., Royer S., Jérôme F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, **2012**, 41, 7108-7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
13. Tomé L.I.N., Baião V., da Silva W., Brett C.M.A. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today*, **2018**, 10, 30-50. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.11.005>
14. Abbott A.P., Ryder K.S., König U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **2008**, 86, 196-204. <http://dx.doi.org/10.1179/174591908X327590>
15. Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z., Lu X., Xu Q., Zhou Z. Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 15673-15686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.188>
16. Danilov F.I., Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Vasil'eva E.A., Pramod Kumar U., Joseph Kennady C. Electrodeposition of nanocrystalline nickel coatings from a deep eutectic solvent with water addition. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **2017**, 53, 1131-1138. <http://dx.doi.org/10.1134/S2070205118010203>
17. Kityk A.A., Shaiderov D.A., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S., Danilov F.I. Choline chloride based ionic liquids containing nickel chloride: physicochemical properties and kinetics of Ni(II) electroreduction. *Electrochimica Acta*, **2017**, 245, 133-145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.144>
18. Abbott A.P., El Ttaib K., Ryder K.S., Smith E.L. Electrodeposition of nickel using eutectic based ionic liquids. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **2008**, 86, 234-240. <http://dx.doi.org/10.1179/174591908X327581>
19. Krishtalik L.I. *Electrode reactions: mechanism of elementary act*. Moscow: Nauka, 1979 [in Rus]. Кришталик Л.И. *Электродные реакции. Механизм элементарного акта*. М.: Наука, 1979.
20. Losev V.V. Mechanism of consecutive electrode processes on amalgams. In *Outcomes of science and engineering. Electrochemistry*. Moscow: VINITI; 1971; Vol. 6, p 65-164 [in Rus]. Лосев В.В. Механизм стадийных электродных процессов на амальгамах. В *Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1971; Т. 6, с. 65-164.
21. Gileadi E. The enigma of metal deposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2011**, 660, 247-253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.025>
22. Gileadi E. Charge and mass transfer across the metal/solution interface. *Israel Journal of Chemistry*, **2008**, 48, 121-131. <http://dx.doi.org/10.1560/IJC.48.3-4.121>

Надіслано до редакції 11 січня 2021 р.

В.С. Проценко, Д.А. Богданов, Т.Е. Бутырина, Ф.И. Данилов. Особенности кинетики и механизма электровосстановления ионов Ni(II) при осаждении никеля и композитов Ni–TiO₂ из низкотемпературного эвтектического растворителя.

Украинский государственный химико-технологический университет, просп. Гагарина, 8, Днепр, 49005, Украина

Впервые исследованы кинетические закономерности процесса разряда ионов никеля из электролита на основе нового типа ионных жидкостей – низкотемпературных эвтектических растворителей. Исследование проведено с использованием электролитов на основе ethaline – жидкой эвтектической смеси хлорида холина и этиленгликоля в молярном соотношении 1:2, соответственно, в которой растворяли 1 М NiCl₂·6H₂O. Показано, что кажущиеся коэффициенты переноса для электрохимического процесса в системе Ni(II)/Ni(0) в ethaline равны $\alpha=0.309$ и $\beta=0.255$ для анодной и катодной реакций, соответственно. Полученные значения трудно интерпретировать в рамках известных критериев стадийности. Для объяснения этого эффекта использованы теоретические представления, предложенные Гилеади, согласно которым при электроосаждении металлов электрический заряд переносится через границу раздела фаз металлическими ионами, а не электронами, и поэтому потенциальный энергетический

барьер в двойном электрическом слое становится сильно несимметричным (отклонения коэффициента переноса от 0.5). Обнаружено, что при введении частиц TiO_2 ($0\text{--}10 \text{ г/дм}^3$) в электролит на основе ethaline наблюдается торможение электрохимического восстановления ионов никеля(II) вследствие частичного блокирования поверхности электрода адсорбированными коллоидными частицами диоксида титана.

Ключевые слова: кинетика и механизм, электрохимическая реакция, ионы никеля, низкотемпературный эвтектический растворитель, коэффициент переноса, энергетический барьер, электроосаждение композитов, диоксид титана, адсорбция.

V.S. Protsenko, D.A. Bogdanov, T.E. Butyrina, F.I. Danilov. Features of kinetics and mechanism of Ni(II) ion electroreduction in the course of electrodeposition of nickel and Ni-TiO₂ composites from a deep eutectic solvent.

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Ave., 8, Dnipro, 49005, Ukraine

Kinetic characteristics of the nickel ion discharge were investigated for the first time from electrolytes based on a new kind of ionic liquids, deep eutectic solvents. The study was carried out using electrolytes based on ethaline, a liquid eutectic mixture of choline chloride choline and ethylene glycol in a molar ratio of 1:2, respectively, in which 1 M NiCl₂·6H₂O was dissolved. It was shown that the apparent transfer coefficients for electrochemical process in the system Ni(II)/Ni(0) in ethaline were equal to $\alpha=0.309$ and $\beta=0.255$ for anodic and cathodic reactions, respectively. It is difficult to interpret these values in the framework of known criteria of consecutive electrochemical processes. In order to explain this phenomenon, a theoretical conception was used, that was earlier developed by Gileadi. According to that conception, electric charge during metal electrodeposition is transferred through the electrode interface by metal ions, but not by electrons. Therefore, potential barrier in a double electrical layer became very asymmetric (i.e. the apparent transfer coefficient deviates from 0.5). It was found that the introduction of TiO₂ particles ($0\text{--}10 \text{ g dm}^{-3}$) into the electrolyte based on ethaline results in declaration of electrochemical reduction of nickel (II) ions due to a partial blocking of the electrode surface by adsorbed colloidal particles of titanium dioxide.

Keywords: kinetics and mechanism, electrochemical reaction, nickel ions, deep eutectic solvent, transfer coefficient, energy barrier, electrodeposition of composites, titanium dioxide, adsorption.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 36 (59), 2021

УДК 544.3 + 544.7 + 547.633.6

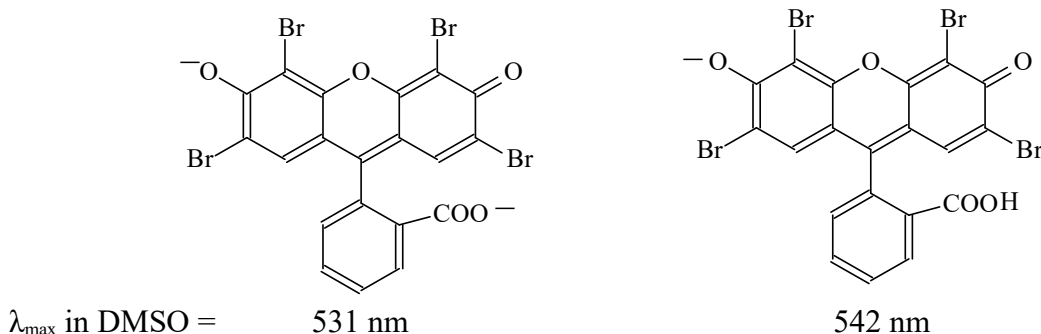
TRANSMITTANCE OF ELECTRONIC EFFECTS IN THE FLUORESCEIN MOLECULE: NITRO AND AMINO GROUPS IN THE PHTHALIC ACID RESIDUE**E. G. Moskaeva^a, K. I. Ostrovskiy^b, S.V. Shekhovtsov^c, N.O. Mchedlov-Petrosyan^d***V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine*a) ✉ holdhelena@gmail.comb) ✉ gori2obr@gmail.comc) ✉ shekhovtsov@karazin.uad) ✉ mchedlov@karazin.uaID <https://orcid.org/0000-0002-5936-5923>ID <https://orcid.org/0000-0003-1180-0081>ID <https://orcid.org/0000-0002-1519-1669>ID <https://orcid.org/0000-0001-6853-8411>

This paper is aimed to estimate the transmittance of the electronic effects in the fluorescein molecule between the phthalic acid residue and the xanthene moiety. Despite the almost orthogonal orientation of the latter with respect to the rest of the molecule, some influence of substituents in this 9-aryl ring on the dissociation of the hydroxyl group of the hydroxyxanthene cannot be ruled out. In order to reveal this (possible) effect, we blocked the carboxylic group via esterification. The reason of using dimethyl sulfoxide as solvent was the high Hammett's "rho" constant for phenolic group. The pK_a values of eight methyl or ethyl esters of 3'-, 4'-, and 5'-nitro and amino fluoresceins were determined in benzoate and salicylate buffer solutions using the spectrophotometric method. For nitro derivatives, the dissociation constants of the cationic forms of the dyes were also determined in diluted *p*-toluenesulfonic acid. The study reveals increasing in the pK_a by 0.2–0.3 units in the case of amino derivatives, while the nitro group decreases the pK_as by 0.2–0.8. Also, the position of the substituent is of importance; the 5'-substituents display the least influence. In addition, the pK_a values of methyl and ethyl esters of eosin (2,4,5,7-tetrabromofluorescein) were determined in order to clarify the influence of the alkyl group. The absorption maxima and molar absorptivities of the anions, as well as the pK_as in DMSO coincide within the margin of errors.

Keywords: fluorescein esters; 3'-, 4'-, and 5'-nitro and amino derivatives; spectrophotometry; pK_a values; transmittance of electronic effects.

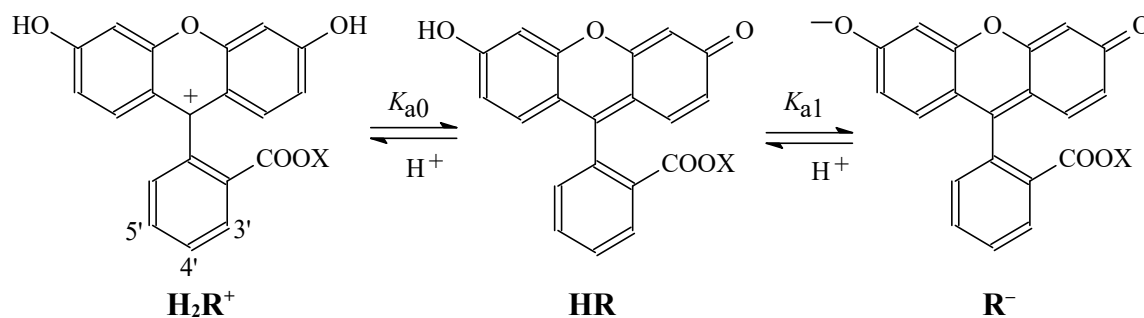
Introduction

Fluorescein and its derivatives belong to most popular organic dyes in many fields of chemistry and related sciences [1–3]. Despite the huge number of publications devoted to these compounds, there are still many unsolved problems. One of such problems is the influence of the substituents in the arene cycle on the xanthene portion. It is generally known that this cycle, i.e., the residue of the phthalic acid, is rotated by 60–90° relative to the xanthene plane [4, 5]. Hence, relatively small electronic interactions between these parts of the molecule should be expected. However, it is firmly proved that the protonation of the COO⁻ group in the dianion of eosin (2,4,5,7-tetrabromofluorescein) and other dyes of this type leads to a bathochromic shift, as it is exemplified in Scheme 1.

**Scheme 1.** Ions R²⁻ and HR⁻ anions of eosin

In this work, we examined the influence of the substituents in the phthalic residue on the dissociation of the hydroxy group of the compound. This can shed some light upon the transmittance of the electronic effects between the two parts of the fluorescein molecule. In order to avoid

difficulties connected with interpretation of lactone formation and complicated overlapping equilibria, we decided to examine the methyl (ethyl) esters of fluorescein, Scheme 2.



Scheme 2. Stepwise dissociation of the esters of nitro and amino fluoresceins; X = CH₃ or C₂H₅. The NO₂ or NH₂ groups occupy positions 3', 4', or 5'.

As substituents which are known to display opposite electronic effects, the nitro and amino groups were chosen. The Hammett σ_{para} constants are +0.78 and -0.66, whereas the σ_{meta} values are +0.71 and -0.16, respectively [6]. In the case of fluorescein series, the 4'-substituents are in the *para* position to the nodal C₉ atom. As a solvent appropriate for the declared goal, dimethyl sulfoxide (DMSO) was used. In this solvent, the Hammett ρ constant for phenols is 4.29, while in water $\rho = 2.11$ [7]. The pK_{a1} values were obtained for all the dyes under study, while those of pK_{a0} were determined only for nitro derivatives, because in the case of the amino fluoresceins, the protonation of the NH₂ group should also be taken into account.

Experimental

Materials

The nitro and amino derivatives were synthesized and identified in this Laboratory; the procedures will be published elsewhere. Dimethyl sulfoxide was purified by freezing and distilled under vacuum; water content around 0.02 % as determined by coulometric Karl Fischer method. Benzoic and salicylic acids were purified by sublimation. Potassium benzoate and sodium hydrosalicylate were purified by re-crystallization. *p*-Toluenesulfonic acid monohydrate was re-crystallized from acetonitrile. Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) was used as purchased from Merck.

Procedure

The pK_a values of the fluorescein derivatives were determined in DMSO at 25 °C using spectrometric measurements. The acidity of the solvents in buffer solutions was characterized by the $p\alpha_{H^+}^*$ values. These values were calculated using the pK_{HA} values of the buffer acids and the formation constants of the HA₂⁻ ions, $K_{HA_2^-}^f$ (Eq. 1) [8].

$$(a_{H^+}^*)^2 f_1^2 c_s - a_{H^+}^* f_1 K_{HA} [c_a + c_s + K_{HA_2^-}^f (c_a - c_s)^2] + K_{HA}^2 c_a = 0 \quad (1)$$

Here c_a and c_s are molar concentrations of the acid and salt, respectively; f_1 stands for activity coefficient of a single-charged ion. Normally, the c_s value was fixed, while that of c_a was variable. As result, at $c_a > c_s$ thus estimated $p\alpha_{H^+}^*$ values were lower than those calculated without taking into account the homoassociation process. The results were opposite at $c_a < c_s$. The pK_{HA} values of the salicylic and benzoic acids used in the calculations are 6.80 and 11.10, respectively, $K_{HA_2^-}^f = 30 \text{ M}^{-1}$ and 60 M^{-1} , respectively [9]. All salts were considered as completely dissociated. The f_1 values were calculated using the Debye-Hückel second approach law. The possibility of heteroassociation between the dyes and buffer compounds was ignored. High acidities were created by the *p*-toluenesulfonic acid.

The pK_a values of the dyes were obtained by processing the absorption spectra at different $p\alpha_{H^+}^*$ values. The dye concentrations were two orders of magnitude lower than those of buffer components. The spectra of the forms R⁻ and H₂R⁺ were measured in 0.02 M DBU solution and *p*-toluenesulfonic acid solutions at concentration of about 0.2 M, respectively. The spectra that coincide in a salicylate buffer solution, in pure salicylic and benzoic acids with concentrations of 0.02 and 0.21 M,

respectively, can be considered as first approximation as the spectra of the HR forms. The problem of the HR spectra will be discussed below. The absorption spectra are typified in Figures 1–3.

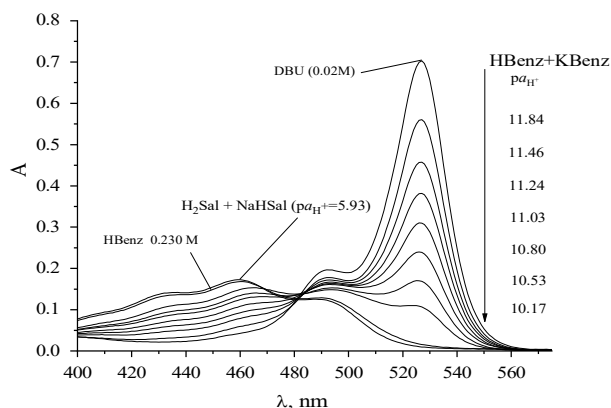


Figure 1. Absorption spectra of ethyl ester of 4'-aminofluorescein in DMSO at different $pK_{aH^+}^*$ values.

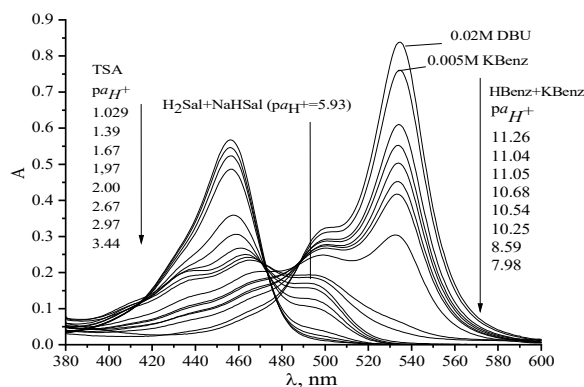


Figure 2. Absorption spectra of ethyl ester of 5'-nitrofluorescein in DMSO at different $pK_{aH^+}^*$ values.

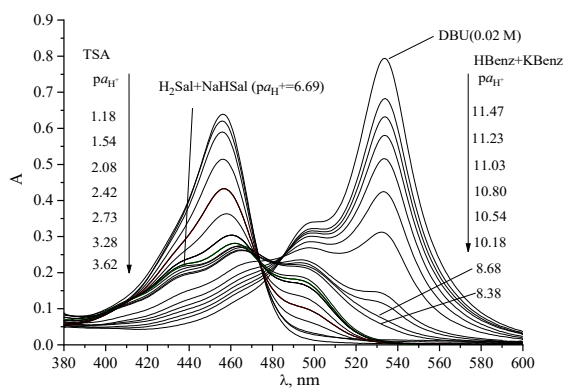


Figure 3. Absorption spectra of methyl ester of 4'-nitrofluorescein in DMSO at different $pK_{aH^+}^*$ values.

The thermodynamic pK_{a1} values were calculated using Equation 2 at a fixed wavelength, optical path length, and constant dye concentration:

$$pK_{a1} = pK_{aH^+}^* + \log \frac{A_{R^-} - A}{A - A_{HR}} - \log f_1 \quad (2)$$

Here A_{R^-} and A_{HR} are absorbances of the solution under complete transformation into the corresponding form, A is the absorbance at the current $p\alpha_{H^+}^*$ value. Three wavelengths around the λ_{max} of the R^- ion were used as analytical positions. For the determination of the thermodynamic pK_{a0} values in solutions of *p*-toluenesulfonic acid, TSA (Equation 3), the wavelengths within the range of 450–460 nm were used. The latter was considered as completely dissociated; c_{H^+} is equated to the analytical concentration of the acid.

$$pK_{a0} = -\log c_{H^+} + \log \frac{A_{HR} - A}{A - A_{H_2R^+}} \quad (3)$$

In the case of the eosin esters (Figures 4 and 5), the pK_{a1} values are substantially lower and were also determined in the *p*-toluenesulfonic acid solutions, Eq. 4.

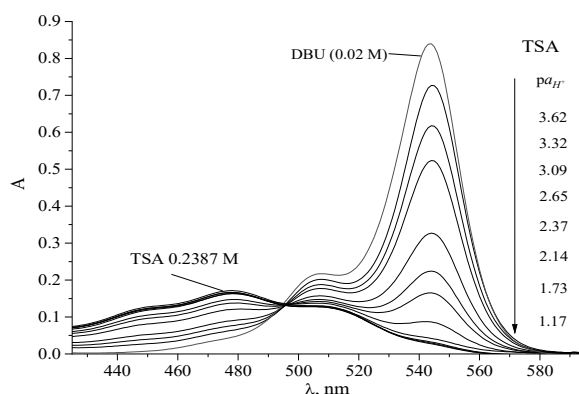


Figure 4. Absorption spectra of methyl ester of eosin in DMSO at different concentrations of *p*-toluenesulfonic acid; $p\alpha_{H^+}^* = -\log c_{H^+} - \log f_1$. The values below $p\alpha_{H^+}^*$ 2.37 should be considered as conventional ones because of relatively high ionic strength. The spectra in 0.239 M acid and 0.02 M DBU correspond to the neutral form, HR, and to the anion, R^- , respectively.

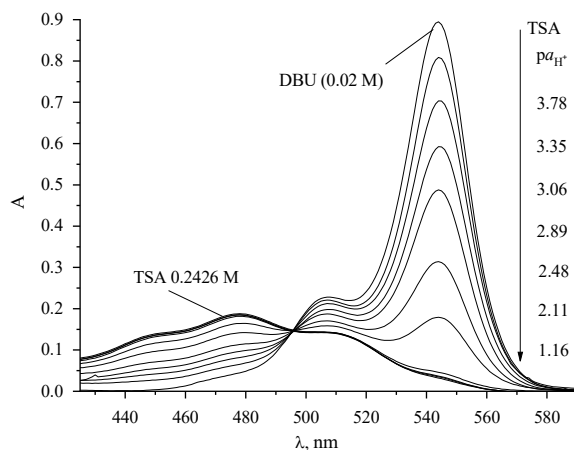


Figure 5. Absorption spectra of methyl ester of eosin in DMSO at different concentrations of *p*-toluenesulfonic acid; $p\alpha_{H^+}^* = -\log c_{H^+} - \log f_1$. The values below $p\alpha_{H^+}^*$ 2.89 should be considered as conventional ones because of relatively high ionic strength. The spectra in 0.243 M acid and 0.02 M DBU correspond to the neutral form, HR, and to the anion, R^- , respectively.

$$pK_{a1} = p\alpha_{H^+}^* + \log \frac{A_{R^-} - A}{A - A_{HR}} - \log f_1 \quad (4)$$

The isosbestic point is well expressed in the spectra of eosin esters; the same is the case with the equilibrium of 3'-, 4'-, and 5'-substituted fluorescein esters in the acidic region. On the contrary, this point is clearly blurred when moving from benzoate buffers to the HR absorption curve. The reason can be heteroassociations of the HR molecules with the benzoate ions. As a result, the molecular

spectrum of the given dye in the presence of the $C_6H_5COO^-$ ions somewhat differs from that in benzoic and salicylic acids and salicylate buffer solutions. At the lowest $p\alpha_{H^+}^*$ in the benzoate buffers, the A^- ions are almost completely transformed to the complex HA_2^- ; the latter is much less pronounced H-bonds acceptor. Therefore, the absorption curve does not cross the isosbestic point.

Note, that for the sulfonefluorescein, a dye with the SO_3^- group instead of $COOC_2H_5$, the spectrum of the monoanion, HR^- , in DMSO also does not cross the isosbestic point in the spectra in *p*-aminobenzoate buffer solutions, where the equilibrium between the anions HR^- and R^{2-} takes place [10]. At the same time, in 50 mas % aqueous ethanol, where the heteroassociation processes are improbable, the isosbestic point in the spectra of the fluorescein ethyl ester at different $p\alpha_{H^+}^*$ values is well expressed [11].

Two experiments were made to confirm our above explanation. The measurements with benzoate buffers in DMSO in the presence of 1 and 10 vol % water were performed. Whereas introduction of 1 vol % displays practically no influence on the spectra, in the presence of 10 vol % a distinct isosbestic point is observed (Figure 6).

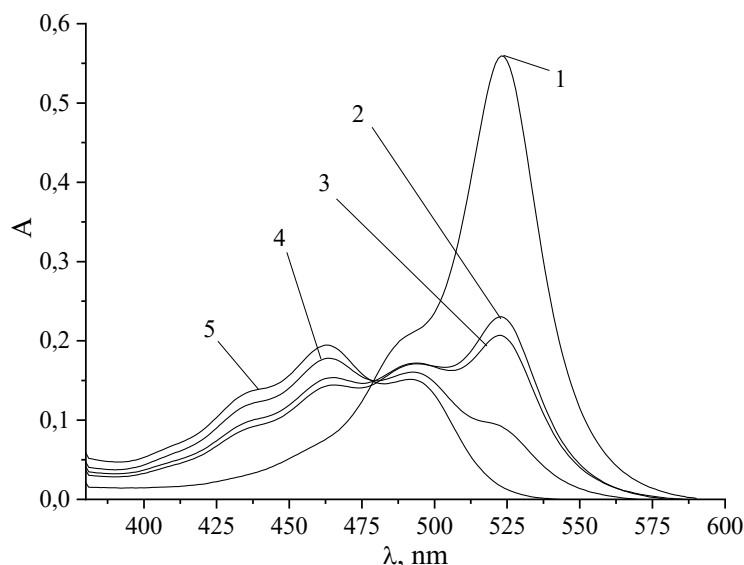


Figure 6. Absorption of 4'-nitrofluorescein methyl ester in benzoate and salicylate buffer solutions in DMSO with 20 vol % water: 1 – 0.005 M KBenz, 2 – 0.005 M HBenz + 0.005 M KBenz, 3 – 0.0075 M HBenz + 0.005 M KBenz, 4 – 0.020 M HBenz + 0.005 M KBenz, 5 – 0.001 M H_2Sal + 0.005M NaHSal.

In any case, the absorption of the neutral form at λ_{max} of the anion is negligible even if the spectrum in salicylate buffer solution is displaced to cross the isosbestic point in benzoate buffers. Variation in the absorbance of HR at absorption maximum of R^- results in pK_a changes of approximately about 0.04 units. Ultimately, one must take into account that the pK_a value of the benzoic acid in DMSO (11.1) is determined with uncertainty of ± 0.1 . Additional digits in the pK_{a1} values in Table 1 primarily reflect the accuracy of the spectral data.

Results and discussion

The results are presented in Tables 1 and 2. The bathochromic (4 to 9 nm) and hypsochromic (2 to 3 nm) shifts of the absorption bands of the nitro and amino derivatives, respectively, in respect to those of the unsubstituted compound give additional evidence of small but distinct influence of the NO_2 groups.

Table 1. Absorption spectra maxima and dissociation constant indices of the esters of nitro and amino fluoresceins in DMSO

Dye	λ_{\max} , nm/ $E_{\max} \times 10^{-3}$, M ⁻¹ cm ⁻¹		pK _{a0}	pK _{a1}	ΔpK_a
	cation	anion			
Fluorescein ethyl ester	451/48.7	530/101.0	2.74±0.01	10.91±0.08	0
3'-Nitrofluorescein methyl ester	462/50.9	539/96.6	1.99±0.02	10.46±0.07	-0.4
4'-Nitrofluorescein ethyl ester	456/64.1	535/73.4	2.39±0.05	10.63±0.09	-0.3
4'-Nitrofluorescein methyl ester	456/53.3	534/70.4	2.35±0.04	10.63±0.12	-0.3
5'-Nitrofluorescein ethyl ester	457/58.5	534/87.8	2.44±0.08	10.74±0.12	-0.2
3'-Aminofluorescein methyl ester	n.d.	528/109.9	n.d.	11.12±0.07	+0.2
4'-Aminofluorescein ethyl ester	n.d.	527/116.3	n.d.	11.22±0.07	+0.3
5'-Aminofluorescein ethyl ester	n.d.	527/110.8	n.d.	11.10±0.11	+0.2

It can be concluded that the nitro group in the phthalic acid residue displays pK_{a1} shifts up to 0.4 units. The molecular absorption band of the esters is broad and triple-humped; the maxima positions and molar absorptivities are collected in Table 2.

Table 2. Absorption spectra maxima of the neutral forms of the esters of nitro and amino fluoresceins in DMSO

Compound	λ_{\max} , nm ($E_{\max} \times 10^{-3}$, M ⁻¹ cm ⁻¹)		
Fluorescein ethyl ester	437 (17.5)	460 (21.9)	488 (14.9)
3'-Nitrofluorescein methyl ester	442 (18.0)	464 (22.2)	492 (14.6)
4'-Nitrofluorescein ethyl ester	440 (20.2)	463 (25.3)	490 (17.9)
4'-Nitrofluorescein methyl ester	441 (18.4)	463 (22.8)	489 (16.0)
5'-Nitrofluorescein ethyl ester	440 (21.2)	463 (25.8)	491 (17.6)
3'-Aminofluorescein methyl ester	436 (23.6)	459 (29.4)	487 (20.7)
4'-Aminofluorescein ethyl ester	433 (23.8)	459 (29.2)	489 (21.2)
5'-Aminofluorescein ethyl ester	434 (21.6)	458 (27.2)	485 (19.3)
Eosin methyl ester	453 (17.3)	478 (22.8)	504 (17.4)
Eosin ethyl ester	452 (17.2)	478 (22.9)	504 (17.6)

Table 3 additionally demonstrates the similarity of the pK_{a1} values and spectral parameters of the hydroxyxanthene dyes with COOCH₃ and COOC₂H₅ groups in 2' position.

Table 3. Absorption spectra maxima and dissociation constant indices of the eosin esters in DMSO

Dye	pK _{a1}	λ_{\max} (R ⁻), nm	$E_{\max}(R^-) \times 10^{-3}$, M ⁻¹ cm ⁻¹
Eosin methyl ester	2.91±0.04 ^a	544	112.0
Eosin ethyl ester	2.85±0.04 ^b	544	108.5

Note. ^a For calculations, the data at $pK_{a1}^* = 3.32, 3.09, 2.65,$ and 2.37 were used. ^b For calculations, the data at $pK_{a1}^* = 3.78, 3.35, 3.06,$ and 2.89 were used.

The pK_{a0} values of the nitro derivatives are 0.30–0.75 units lower than that of ethyl fluorescein. The NO₂ group in the position 4' displays a somewhat larger effect, 0.35–0.39 units, as compared with the pK_{a0} shift of 0.30 in the case of 5'-nitrofluorescein ethyl ester. This is in line with the relation between the σ_{para} and σ_{meta} constants of the nitro group. Here, the terms *para* and *meta* indicate the position of the substituents in respect to the nodal carbon atom C₉. The last is in direct polar conjugation with both quinone and OH groups. The distinct difference between the influence of the substitution in the positions 3' and 5', 0.75 and 0.30 units, respectively, reflects the specificity of the *ortho*-effect in the respect to the carbalkoxy group.

Similar effects are observed for the pK_{a1} of 3', 4', and 5' nitro derivatives: $\Delta pK_{a1} = -0.4; -0.3;$ and $-0.2,$ respectively (Table 1). In contrast, the ΔpK_{a1} values of the corresponding amino derivatives are equal to +0.2; +0.3; and +0.2, respectively. Therefore, the effects of the 4' and 5' substitution in the 9-aryl portion are for the hydroxy group in the xanthene moiety on average an order of magnitude lower than those for the *para* and *meta* substitutions for phenols as predicted by the $\rho\sigma$ product. Of course, such estimates are only conventional.

The effect of 3'-substitution is obviously caused by the neighboring carbalkoxy group. It deals about the *ortho* effect, which is formed both by electronic and steric factors.

On the other hand, the corresponding effects in aqueous solution should be predicted to be $4.29/2.11 = 2.03$ times lower than those determined in the present work in DMSO.

The above-mentioned heteroassociation leads to some “drift” of the pK_{a1} along with the absorbance dependence vs. $pa^*_{H^+}$. While the association of R^- with HBenz causes the apparent strengthening of the dye acidity, the analogous interaction of HR with $Benz^-$ leads to an opposite result. Indeed, within the $pa^*_{H^+}$ decreasing by 1.2–1.5 units an average decrease in the pK_{a1} values of 0.24 units is observed for all the dyes.

Since the pK_{a1} values are somewhat distorted by heteroassociation and their accuracy is limited by that of the pK_{HA} of the benzoic acid, we additionally compared the spectrophotometric data for different dyes at the same $pa^*_{H^+}$ values. In Table 4, the ratio of the absorbance of the anion and that at a given $pa^*_{H^+}$ value is presented.

Table 4. Ratios of absorbances at a given $pa^*_{H^+}$ and of the anion

Compound	$A/A(R^-)$ at λ_{max} of the anion	
	$pa^*_{H^+} = 11.04 \pm 0.01$	$pa^*_{H^+} = 10.54 \pm 0.01$
3'-Nitrofluorescein methyl ester	0.805	0.615
4'-Nitrofluorescein methyl ester	0.731	0.534
4'-Nitrofluorescein ethyl ester	0.731	0.533
5'-Nitrofluorescein ethyl ester	0.659	0.498
Fluorescein ethyl ester	0.601	0.378
3'-Aminofluorescein methyl ester	0.491	0.290
4'-Aminofluorescein ethyl ester	0.443	0.243
5'-Aminofluorescein ethyl ester	0.494	0.283

An inspection of Table 4 confirms the above observations: the 4'-substitution has a somewhat stronger effect than the influence of the 5'-derivatives. Introduction of the NO_2 group in 3' position reduces pK_{a1} even more.

Conclusions

The introduction of nitro and amino groups into the phthalic acid residue affects the protolytic properties of the functional groups in the xanthene part of the fluorescein molecule in DMSO. The decrease in the pK_a caused by the NO_2 group and increase with the introduction of the NH_2 group is somewhat more pronounced with the substitution at the 4'- compared to the 5'-position. For the nitro derivatives, the decrease in the pK_{a0} value is more pronounced than that in the case of pK_{a1} . Here the impact sequence is as follows: $3' > 4' > 5'$.

Although the variations in the pK_a values in DMSO are only in the range of 0.2–0.8, they convincingly prove the transmission of the electronic effects despite the almost perpendicular orientation of the phthalic residue to the xanthene fragment. In water, the effects are expectedly less.

References

- Zhou P., Tang Z., Li P., Liu J. Unraveling the mechanism for tuning the fluorescence of fluorescein derivatives: the role of the conical intersection and $n\pi^*$ State. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*(28), 6478–6485. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01774>
- Nowak P. M., Wozniakiewicz M. The acid-base/deprotonation equilibrium can be studied with a micro scale thermophoresis (MST). *Molecules* **2022**, *27*(3), 685. <https://doi.org/10.3390/molecules27030685>
- Zdonczyk M., Potaniec B., Skorenski M., Cybinska J. Development of efficient one-pot methods for the synthesis of luminescent dyes and sol–gel hybrid materials. *Materials* **2022**, *15*(1), 203. <https://doi.org/10.3390/ma15010203>

4. Tamulis A., Tamuliene J., Balevicius M. L., Rinkevicius Z., Tamulis V. Quantum mechanical studies of intensity in electronic spectra of fluorescein dianion and monoanion forms. *Structural Chemistry*. **2003**, *14*(6), 643-648. <https://doi.org/10.1023/B:STRUC.0000007575.53499.d0>
5. Слюсарева Е. А., Томилини Ф. Н., Сизых А. Г., Танкевич Е. Ю., Кузубов А. А., Овчинников С. Г. Влияние галогензамещения на структуру и электронные спектры флуороновых красителей *Оптика спектр*. **2012**, *112*(5), 729-737.
6. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия, в 4 частях, часть 1 (4-е издание), М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 567 с.
7. Chantooni M. K., Kolthoff I. M. Comparison of substituent effects on dissociation and conjugation of phenols with those of carboxylic acids in acetonitrile, *N,N*-dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide. *J. Phys. Chem.*, **1976**, *80* (12), 1306-1310. <https://doi.org/10.1021/j100553a009>
8. Kolthoff I. M., Chantooni M. K. Calibration of the glass electrode in acetonitrile. Shape of potentiometric titration curves. Dissociation constant of picric acid. *J. Amer. Chem. Soc.* **1965**, *87*(20) 44218-4436. <https://doi.org/10.1021/ja00948a004>
9. Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Bhowmik Jr., and S. Dissociation Constants of Uncharged and Monovalent Cation Acids in Dimethyl Sulfoxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90* (1) 23-28. <https://doi.org/10.1021/ja01003a005>
10. Mchedlov-Petrossyan N.O., Cheipesh T.A., Shekhovtsov S.V., Ushakova E.V., Roshal A.D., Omelchenko I.V. Aminofluoresceins vs fluorescein: Ascertained new unusual features of tautomerism and dissociation of hydroxyxanthene dyes in solution. *J. Phys. Chem. A*, **2019**, *123*(41), 8845-8859. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b05810>
11. Mchedlov-Petrossyan N.O., Cheipesh T.A., Shekhovtsov S.V., Redko A.N., Rybachenko V.I, Omelchenko I.V., Shishkin O.V. Ionization and tautomerism of methyl fluorescein and related dyes. *Spectrochim. Acta A*. **2015**, *150*, 151-161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.037>

Надіслано до редакції 17 лютого 2021 р.

О. Г. Москаева, К.І. Островський, С.В. Шеховцов, М.О. Мchedlov-Петросян. Провідність електронних ефектів в молекулі флуоресцеїну: нітро- та аміногрупи у залишку фталевої кислоти.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, хімічний факультет, пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна

Метою цієї роботи є оцінка передачі електронних ефектів між залишком фталевої кислоти та ксантеновою частиною в молекулі флуоресцеїну. Незважаючи на майже ортогональну орієнтацію цих фрагментів, не можна виключити певного впливу замісників у 9-арильному кільці на дисоціацію гідроксильної групи гідроксиксантену. Щоб виявити цей (можливий) ефект, ми заблокували карбоксильну групу шляхом естерифікації. Причиною використання диметилсульфоксиду як розчинника була висока константа Гаммета, «ро», для фенольної групи. Значення pK_a восьми метилових або етилових естерів 3'-, 4'- і 5'-нітро- та амінофлуоресцеїнів визначали в бензоатних і саліцилатних буферних розчинах спектрофотометричним методом. Константи дисоціації катіонних форм нітропохідних визначали в розведених *p*-толуолсульфоновій кислоті. Значення pK_a збільшуються на 0,2–0,3 одиниці у випадку амінопохідних, тоді як для нітропохідних pK_a зменшується на 0,2–0,8. Для замісників у положенні 5' відмічено найменший вплив. Для уточнення впливу алкільної групи були отримані значення pK_a метилових та етилових естерів еозину (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеїну). Максимуми поглинання і молярні коефіцієнти поглинання аніонів, а також pK_a в ДМСО збігаються в межах довірчого інтервалу.

Ключові слова: естери флуоресцеїну; 3'-, 4'- і 5'-нітро- та амінопохідні; спектрофотометрія; значення pK_a ; передача електронних ефектів.

Е. Г. Москаева, К. И. Островский, С.В. Шеховцов, Н. О. Мchedlov-Петросян. Проводимость электронных эффектов в молекуле флуоресцеина: нитро- и аминогруппы в остатке фталевой кислоты.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

Целью этой работы является оценка передачи электронных эффектов между остатком фталевой кислоты и ксантеновой частью в молекуле флуоресцеина. Несмотря на почти ортогональную ориентацию этих фрагментов, нельзя исключить определённого влияния заместителей в 9-арильном кольце на диссоциацию гидроксильной группы гидроксиксантена. Чтобы выявить этот (возможный) эффект, мы

заблокировали карбоксильную группу путём образования сложных эфиров. Причиной использования в качестве растворителя диметилсульфоксида была высокая константа Гаммета «ро» для фенольной группы. Значения pK_a восьми метиловых или этиловых сложных эфиров 3'-, 4'- и 5'-нитро- и аминофлуоресцеинов определяли в бензоатных и салицилатных буферных растворах при помощи спектрофотометрического метода. Константы диссоциации катионных форм нитропроизводных определяли в разбавленных растворах *l*-толуолсульфоновой кислоты. Значения pK_a увеличиваются на 0.2–0.3 единицы в случае аминопроизводных, тогда как в случае нитропроизводных pK_a уменьшаются на 0.2–0.8. Для заместителей в положении 5' отмечено наименьшее влияние. Для уточнения влияния алкильной группы были получены значения pK_a метиловых и этиловых эфиров эозина (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина). Максимумы поглощения и коэффициенты молярного поглощения анионов, а также pK_a в ДМСО совпадают в пределах доверительного интервала.

Ключевые слова: сложные эфиры флуоресцеина; 3'-, 4'- и 5'-нитро- и аминопроизводные; спектрофотометрия; значения pK_a ; передача электронных эффектов.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 36 (59), 2021

УДК 541.62+544.7+541.6+547.8

**КВАНТОВОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ:
АВ ІНІТІО ЧИ НАПІВЕМПІРИКА?****В. В. Іванов^a, П. В. Тростянко^b, С. М. Коваленко^c, А. С. Володченко^d, Т. В. Черножук^e,
Д.С. Степанюк^f, О. М. Калугін^g***Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, хімічний факультет,
майдан Свободи, 4, Харків, 61002, Україна*

- | | |
|---|---|
| a) ✉ vivanov@karazin.ua | ORCID https://orcid.org/0000-0003-2297-9048 |
| b) ✉ trostianko.p.v@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0002-1333-9375 |
| c) ✉ kovalenko.sergiy.m@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0003-2222-8180 |
| d) ✉ nastasiyavolodchenko@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0002-4331-0354 |
| e) ✉ tanya.chernozhuk@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0001-5580-7838 |
| f) ✉ d.s.stepaniuk@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0002-2629-0427 |
| g) ✉ onkalugin@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0003-3273-9259 |

З метою розробки підходів до прогнозу спектральних властивостей органічних барвників для сонячних комірок були проведені тестові розрахунки типових спряжених систем із різними структурними фрагментами. Серед них бензеновий, оксазолний, оксадіазольний, тіофеновий та кумариновий фрагменти. В якості замісників виступали нітро-, метокси-, диметиламіно- і діетиламіно- групи. Згідно з отриманими експериментальними даними, найбільші бато- і гіперхромні зсуви спектрів давала сполука із діетиламіногрупою в 7 положенні кумаринового фрагменту. Експериментальні спектри поглинання були виміряні в розчинниках з різною полярністю. Серед них циклогексан, диметоксітан, тетрагідрофуран, метанол, ацетонітрил та диметилсульфоксид. Показано, що не відбувається істотних змін $\lambda(\text{max})$ поглинання для сполук на основі кумарину, при зміні розчинника на більш полярний. Однак, при цьому, помітна тенденція до збільшення інтенсивності поглинання. Для теоретичної інтерпретації електронних спектрів поглинання використовувалася неемпірична теорія функціоналу густини (DFT), а також напівемпіричні методи (PPP/CIS, ZINDO/S, AM1/CIS). У розрахунках DFT використовувалися функціонали B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2x, PBE1PBE та wB97XD. Показано, що різні функціонали DFT проявляють суттєву розбіжність в оцінках електронних збуджень. Зроблено висновок, що спектральні розрахунки DFT повинні виконуватися з використанням як функціоналу B3LYP, так і CAM-B3LYP (або M06-2x). Для оцінки сольватохромних властивостей π -спряжених сполук у рамках DFT використовувалася теорія лінійного відгуку. Загалом було показано, що напівемпіричні підходи, особливо π -електронний метод PPP/CIS та всевалентний метод ZINDO/S, можуть надати адекватні оцінки енергій збудження π -спряжених барвників за помірних витрат комп'ютерних ресурсів.

Ключові слова: сонячні комірки, π -спряжені органічні барвники, неемпіричні (*ab initio*) методи, теорія функціоналу густини, напівемпіричні розрахунки, π -електронне наближення, всевалентні методи.

Вступ

Протягом останнього десятиліття сонячні комірки, сенсibilізовані барвником (dye-sensitized solar cells, DSSC) привернули велику увагу, оскільки ці нетрадиційні сонячні батареї демонструють високу продуктивність і мають потенціал для виробництва з низькою вартістю [1-4]. Останнім часом ефективність перетворення сонячної енергії в електрику за допомогою DSSC досягла 11% при опроміненні стандартним рівнем модельної сонячної радіації AM 1.5 G [5-7]. У DSSC фотосенсibilізатор є одним з найважливіших компонентів, що впливають на роботу сонячних елементів, оскільки вибір сенсibilізатора визначає фотовідгук DSSC та ініціює первинні кроки поглинання фотонів і подальшого процесу перенесення електронів. Традиційно, завдяки піонерським роботам Гретцеля (Grätzel) в якості барвників сенсibilізаторів використовуються поліпірідильні комплекси Ru, наприклад, цис-дитіоціанато біс(4,4'-дикарбокси-2,2'-біпіридин)рутений(II) (так звані N3 (703206) або N719 (703214) барвники) [4,5].

Альтернативою барвникам-сенсібілізаторам на основі комплексів Ru є органічні барвники, які мають ряд переваг як сенсібілізатори:

- 1) вони не викликають побоювань щодо обмежених ресурсів, оскільки вони не містять благородних металів, таких як рутеній,
- 2) вони мають великі коефіцієнти поглинання за рахунок внутрішньомолекулярних π - π^* переходів,
- 3) існує велика різноманітність молекулярних структур, кожен з яких відносно легко модифікувати задля досягнення конкретних вимог.

Фотоелектричні характеристики сенсібілізаторів - органічних барвників постійно покращуються [8-13]. Проте показники DSSC на основі органічних барвників поки не перевищують показники на основі комплексів Ru. Для досягнення вищої продуктивності сонячних елементів на основі органічних барвників, порівняно з такими для сонячних елементів на основі комплексів Ru, необхідний складний молекулярний дизайн органічних барвників з покращеними фотоелектричними характеристиками та довготривалою стабільністю DSSC на їх основі.

Зважаючи на необмежену різноманітність молекулярних структур на основі органічних барвників, актуальною проблемою є розробка методів прогнозу їх спектральних властивостей виходячи з їх структури.

Сучасний стан комп'ютерної техніки вивів розрахункову хімію на нові висоти. Сьогодні стало можливим багатостороннє теоретичне дослідження різноманітних систем від атомів та молекул до складних комплексів, що включають «важкі» перехідні елементи. Доступний хімікам арсенал теоретичних методів включає найрізноманітніші підходи від побудови емпіричних статистичних закономірностей «структура-властивість» до методів молекулярної динаміки та квантової хімії. Зокрема методи квантової хімії, що реалізовані в багатьох популярних комп'ютерних програмах, можуть надати цінну інформацію щодо геометрії основного стану, зарядового розподілу, характеристик реакційної здатності, тощо.

Однак, розрахунки збуджених станів і на сьогоднішній день все ще залишаються складною проблемою. Особливо це стосується теоретичних досліджень електронних збуджень (спектроскопія УФ та видимої області) достатньо великих органічних π -спряжених барвників, які можуть включати значну кількість неводневих атомів серед яких вуглець, азот, кисень, сірка та ін. Для розрахунків таких систем зазвичай використовують теорію функціоналу густини (*Density Functional Theory*, DFT) [14]. Так, десятки функціоналів DFT реалізовано в популярних квантово-хімічних пакетах Gaussian [15] та GAMESS [16]. Звісно, що наявність великої кількості різних за своєю природою DFT функціоналів складає і проблему вибору. На щастя, в дослідженнях основного стану молекул, на сьогоднішній день, в значній мірі "перемагають": відомий функціонал B3LYP [17] та гібридні мета обмінно-кореляційні функціонали класу M06 [18].

Разом із тим, проведені дослідження показали, що точність опису електронних збуджень в рамках DFT не завжди задовільна (дивись наприклад [19]). При цьому, слід мати на увазі, що на відміну від розрахунків основного стану, вибір функціоналу для опису електронних збуджень не є простою проблемою. Зокрема було показано, що навіть розрахунки валентних та рідбергівських збуджень для певних молекул потребують різних функціоналів [20]!

Отже вибір DFT функціоналу, та навіть квантовохімічного методу, для розрахунків збуджених станів є відкритою проблемою. Особливо гостро ця проблема постає при необхідності "віртуального скрінінгу" барвників, що реалізується на базах даних, які включають сотні тисяч молекул, з яких необхідно відібрати декілька хітів із заданими спектральними властивостями. Зрозуміло, що в цьому випадку затратні у розрахунковому сенсі методи *ab initio* непридатні. Необхідними є більш прості розрахункові схеми, які включають також напівемпіричні методи. Для обґрунтування щодо використання таких наближених методів цікавим було б провести порівнювальний аналіз результатів різних підходів, які на сьогоднішній день були розроблені.

Таки чином, метою представленої роботи є розрахунок і порівняльний аналіз спектральних властивостей деяких органічних π -спряжених систем, що містять характерні хромофори, а саме: арильні фрагменти, оксазол, оксадіазол, кумарин з замісниками різної електронної природи. Для серії нових синтезованих похідних кумарину були виміряні електронні спектри поглинання в розчинниках різної полярності та проведено порівняння експериментальних даних з результатами розрахунків.

Експериментальна частина

В роботі наведено експериментальні та розрахункові результати електронних спектрів поглинання (надалі, ЕСП) деяких типових π -систем (рис. 1), які широко використовуються для створення ефективних барвників і люмінофорів [21].

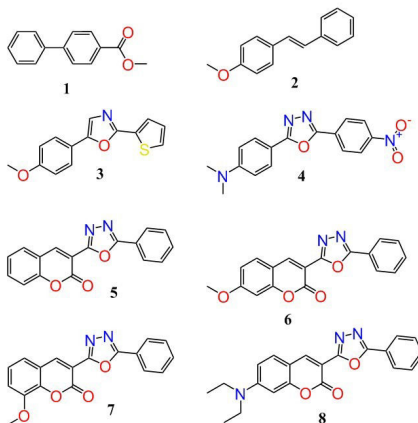


Рис. 1. Системи, для яких були розраховані спектри поглинання.

Синтез та спектральні властивості молекул **1-4** раніше були описані в літературі (див. [22,23] та посилання), тому в представленій роботі ми обмежимося лише даними щодо синтезу та експериментальних електронних спектрів поглинання для структур **5-8**.

Нами було синтезовано ряд модельних похідних кумарину, та виміряні їх ЕСП в різних розчинниках. Синтез похідних кумарину було виконано за схемою з використанням реакції рециклізації, розробленою нами раніше [24-26] (рис. 2).

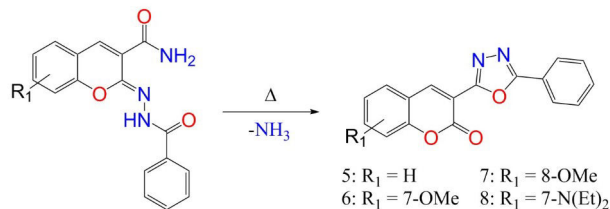


Рис. 2. Схема реакції рециклізації.

Вимірювання ЕСП синтезованих модельних кумаринів було проведено в розчинниках різної полярності (діелектричної сталої, ϵ), а саме: циклогексан (**CH**, $\epsilon = 2.02$), діметоксиетан (**DME**, $\epsilon = 7.20$), тетрагідрофуран (**THF**, $\epsilon = 7.52$), метанол (**MeOH**, $\epsilon = 33$), ацетонітрил (**AN**, $\epsilon = 36.64$) та диметилсульфоксид (**DMCO**, $\epsilon = 47.24$). На рис. 3 представлено ЕСП сполук **5-8** в **AN**.

Згідно отриманих даних введення замісників в кумаринове ядро призводить до бато- та гіперхромного зсувів. При порівнянні ЕСП сполук **5**, **6** та **8**, можна побачити, що замісник в положенні **7** викликає бато- та гіперхромний зсуви довгохвильової смуги поглинання. Ефективність замісника – ауксохромної групи зростає в ряду **7-NEt₂** ($\Delta\lambda_{\max} = 91$ нм, $\Delta\nu_{\max} = 6150$ cm^{-1} , $\Delta\epsilon = 33 \cdot 10^3$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) > **7-OMe** ($\Delta\lambda_{\max} = 24$ нм, $\Delta\nu_{\max} = 1900$ cm^{-1} , $\Delta\epsilon = 11 \cdot 10^3$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) > **H**.

Порівняння спектрів сполук **5**, **6** та **7** показує що введення аналогічного замісника у положення **8** кумаринового фрагменту не має відповідного ефекту, а навпаки викликає незначний гіпсохромний зсув довгохвильової смуги поглинання.

Актуальною проблемою є прогноз впливу розчинника на положення та інтенсивність електронних переходів в органічних молекулах. Для можливості порівняння експериментальних і розрахункових спектрів було досліджено спектральні властивості кумаринових барвників в розчинниках різної природи, з метою чого були виміряні ЕСП сполуки **5** в таких розчинниках, як: **CH**, **DME**, **THF**, **MeOH**, **AN**, та **DMSO**. Відповідні дані щодо ЕСП представлено на рис. 4. На рис 3 та 4 можна бачити, що при переході до більш полярного розчинника хоч і не

спостерігається значних змін λ_{\max} довгохвильової смуги поглинання, однак помітна тенденція до суттєвого зростання інтенсивності поглинання. Цікаво також, що цей ріст не є простою монотонною функцією від діелектричної сталої розчинника. Це ще раз підкреслює складність проблеми опису впливу розчинника на спектральні властивості розчиненого барвника.

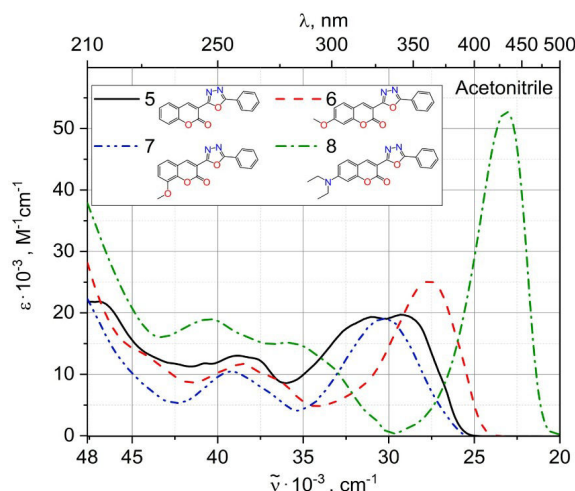


Рис. 3. ЕСП структур 5-8 в ацетонітрилі.

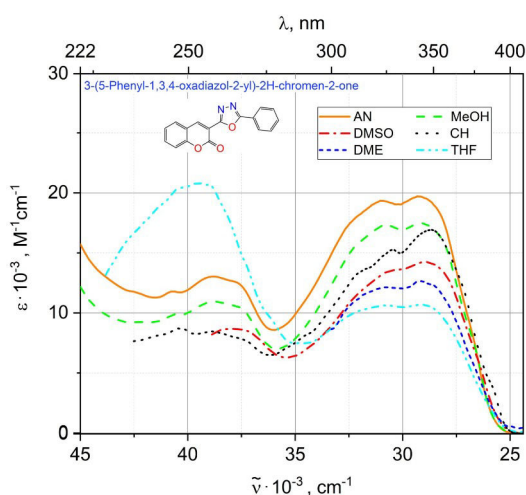


Рис. 4. ЕСП структури 5 в різних розчинниках.

Розрахунки електронних спектрів поглинання

Для з'ясування можливостей квантово-хімічних методів у проблемі опису ЕСП π -спряжених систем нами було використано ряд підходів, які покривають значну частину доступних наближень. Але тут слід відзначити, що проблема опису спектральних властивостей спряжених систем взагалі, і органічних барвників зокрема, розділяється на дві суттєво різні частини. *Перша* з них полягає в виборі такого квантово-хімічного підходу, який здатен адекватно описати систему в вакуумі (або газовій фазі). Очевидна складність такого дослідження пов'язана із відсутністю достатньої кількості експериментальних даних. *Друга* проблема – це адекватний опис системи в середовищі. Слід зауважити, що поляризаційно-континуальні підходи (PCM) [27,28], які зазвичай використовуються для опису неспецифічних ефектів сольватохромії, носять надто модельний характер, і, взагалі кажучи, не гарантують строгої відповідності якомусь реальному спектроскопічному експерименту. Більш реалістичною можна вважати модель в якій ефекти близькодії ураховуються за допомогою явного включення певної кількості молекул розчинника, в рамках методу молекулярної динаміки, а ефекти далекодії – методом PCM. Така модель, втім, є надто "важкою" для широкомасштабного скринінгу молекул.

Враховуючи вищесказане в представленій роботі ми використали ряд методів, які складають певну ієрархію квантово-хімічних наближень, для яких реалізовано відповідні моделі урахування неспецифічних ефектів сольватохромії. Зокрема в роботі були вибрані наступні методи.

1. Напівемпіричний метод Попла-Парізера-Парра у купі із методом конфігураційної взаємодії (PPP/CIS) – достатньо простий підхід до опису спектрів в рамках π -електронного наближення [29,30]. Для опису геометрії в PPP-розрахунку зазвичай використовують стандартні усереднені довжини зв'язків та кути які характерні для спряжених систем. Електронні параметри PPP гамільтоніану є табульованими величинами [31].
2. ZINDO/S [32] всевалентний напівемпіричний метод, який орієнтовано лише на опис спектрів поглинання. Але метод не пристосований до оптимізації геометрії в основному стані. Таким чином спочатку необхідно оптимізувати геометрію основного стану наприклад методом AM1, або використовуючи стандартні силові поля молекулярної механіки (Python модуль rdkit [33] дозволяє це зробити). Лише потім розраховувати спектр методом ZINDO/S.
3. Всевалентний напівемпіричний метод AM1 у поєднанні з CIS (AM1/CIS) представляє собою більш послідовну схему розрахунку ніж попередня. Адже і для основного і для збудженого станів використовується єдина параметризація. AM1/CIS є певною альтернативою до методу ZINDO/S.
4. Часовозалежні DFT (TDDFT) розрахунки із характерними функціоналами які зустрічаються в спектральних дослідженнях: B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, PBE1PBE, wB97XD. Короткий опис функціоналів наведено в [34].

Слід зауважити, що на теперішній час теорія TDDFT є майже єдиним *ab initio* методом, який дозволяє провести адекватні розрахунки спектру поглинання барвників за помірну ціну (комп'ютерний час та пам'ять). Так, певним аналогом теорії TDDFT є метод CIS на Гартрі-Фоківських орбіталях. Однак він, на жаль, нездатний на якісний опис спектральних властивостей молекул. Наприклад, для молекули **8**, яка є вираженою донорно-акцепторною системою, розрахунок CIS/6-31++G(d,p) в ацетонітрилі дав довжину хвилі поглинання лише 291 нм (експериментальна величина $\lambda_{\max} = 426$ нм). Зауважимо втім, що зсув відносно вакууму, в цьому розрахунку, складає 0.26 eV, і це непогано узгоджується із аналогічним розрахунком M06-2X (TDDFT) - 0.27 eV.

В представленій нами роботі використовувався достатньо широкий базис атомних орбіталей – 6-31++G(d,p). Результати попередніх розрахунків довжини хвиль поглинання наведено в Табл. 1. Метод DFT представлено двома функціоналами – B3LYP та CAM-B3LYP, які, згідно наших попередніх досліджень, дають певні границі теоретичних оцінок спектрів поглинання. Результати розрахунків, що відповідають молекулам у вакуумі, для представлення загальної картини, зіставлені із доступними експериментальними величинами для систем у різних розчинниках. Звісно, що експериментальні дані які отримані в розчиннику і розрахунки систем в вакуумі (ще й для різних рівнів теорії!) не можуть бути безпосередньо зіставлені за абсолютною величиною. Але, очевидно, що ці величини мають бути певним чином скорельовані.

Таблиця 1. Результати розрахунків довжини хвилі поглинання (нм, вакуум) у порівнянні із доступними експериментальними даними для цих систем. Дані для систем **1-4** були взяті з [21].

№	PPP/CIS	AM1/CIS	ZINDO/S	B3LYP	CAM-B3LYP	Експ.
1	305	336	291	282	253	270 (AN)
2	327	277	324	334	301	302 (гептан)
3	330	414	430	359	313	330 (толуол)
4	380, 306	418, 346	412, 313	511, 333	339, 269	390* 307 (толуол)
5	360	410	415	380	322	349 (AN)
6	364	428	420	381	329	362 (AN)
7	327	416	413	377	322	330 (AN)
8	382	449	436	400	351	426 (AN)

* Наведено максимуми поглинання для двох виражених смуг. Обговорення дивись у тексті статті.

Таблиця 2. Коефіцієнти кореляції (R) та стандартні відхилення (SD) довжин хвиль поглинання (напівемпіричні методи – DFT – експеримент).

напівемпірика	DFT	R	SD (нм)
PPP/CIS	B3LYP	0.81	50
PPP/CIS	CAM-B3LYP	0.90	34
PPP/CIS	Експ.	0.93	–
AM1/CIS	B3LYP	0.78	53
AM1/CIS	CAM-B3LYP	0.72	86
AM1/CIS	Експ.	0.77	–
ZINDO/S	B3LYP	0.66	48
ZINDO/S	CAM-B3LYP	0.91	78
ZINDO/S	Експ.	0.90	–
B3LYP	Експ.	0.78	–
CAM-B3LYP	Експ.	0.90	–

І дійсно, представлені дані показують, що наближені напівемпіричні схеми PPP/CIS та ZINDO/S досить непогано відповідають результатам DFT розрахунку. Так, коефіцієнти кореляції (див. табл. 2) виявляються досить великими для PPP/CIS – DFT.

При цьому величини стандартних відхилень (Standard Deviation, SD) хоч і виявляють помітні відхилення в λ_{\max} поглинання, однак демонструють придатність оцінок методами PPP/CIS та ZINDO/S. Метод AM1/CIS проявляє дещо гірші узгодження із результатами DFT та експериментальними даними. Загалом помітно, що методи ZINDO/S та AM1/CIS суттєво завищують абсолютні величини λ_{\max} . Оскільки дані λ_{\max} поглинання відповідають системі у розчиннику, а розраховані величини – вакууму, ми не наводимо SD як характеристику абсолютного відхилення "теорія-експеримент".

Аналіз табл. 1 також продемонстрував певний недолік методу B3LYP для молекули **4** яка є системою із вираженим переносом заряду. Тут переоцінка довжин хвиль поглинання для двох смуг пов'язана із незбалансованим урахуванням кулонівських ефектів дальності [35]. Однак, вже було відзначено, що метод CAM-B3LYP корегує цю проблему. І дійсно, за представленими даними (табл. 1 та табл. 2), CAM-B3LYP дає найкраще узгодження із експериментальними даними і з методами PPP/CIS та ZINDO/S. При цьому найближчі до експериментальних даних λ_{\max} поглинання виявились у методу PPP/CIS!

Інше важливе питання полягає в РСМ оцінках сольвато- та флоро- хромії π -систем. Незважаючи на довгу історію, яка починається ще з робіт Онзагера та Кірквуда [36] і продовжується в наш час в працях Томазі, Менуччі та ін. [27,28], ця проблема ще далека від розв'язання. Стартуючи з РСМ оцінок рівноважної сольватації основного стану молекули, спектральні переходи можуть бути описані як процеси із нерівноважними умовами сольватації. Серед ряду підходів для опису нерівноважної сольватації, на теперішній час, виділяється два основних [37]. Метод лінійного відгуку (Linear Response, LR) дозволяє дати оцінки безпосередньо енергій збудження системи. В методі заданого стану (State Specific, SS) розраховується енергія системи у певному збудженому стані з урахуванням самоузгодженого із реактивним полем зарядового розподілу. Слід зауважити, що хоч, SS розрахунок є формально і більш коректним, однак, оскільки розрахунки РСМ є модельними, який із варіантів LR чи SS виявиться ближчим до експериментальних даних є відкритим питанням. Згідно наших розрахунків результати LR та SS іноді виявляються достатньо близькими, іноді – різняться. Варто зазначити також, що LR розрахунок набагато простіший і потребує значно менше комп'ютерних ресурсів ніж метод SS. Ми вважаємо, що в процедурах пошуку барвників із необхідними параметрами, LR теорії має бути достатньо. В цілому зауважимо, що питання про те який з методів, LR чи SS точніше описує спектральні властивості молекул потребує, зокрема, розширеної інформації щодо експериментальних даних в багатьох (різноманітних) розчинниках якої бракує у сучасних дослідженнях.

В представленій роботі в рамках LR за допомогою ряду DFT функціоналів було зроблено оцінки λ_{\max} поглинання для сполук **5-8** в різних середовищах (табл. 3). Отримані результати, згідно даних для AN, загалом непогано характеризують методи B3LYP та CAM-B3LYP. Також можна побачити, що реалістичні результати для наведених функціоналів розташовані між функціоналами

B3LYP та CAM-B3LYP. Результати M06-2X доволі близькі до CAM-B3LYP. При цьому функціонал B3LYP часом дає завищену, тоді як CAM-B3LYP – дещо занижену оцінку. Таким чином можна очікувати, що величини $\bar{\lambda} = (\lambda_{B3LYP} + \lambda_{CAM-B3LYP}) / 2$ будуть у середньому ближче до експериментальних даних. Функціонал PBE1PBE потрапляючи в цей інтервал ($\lambda_{B3LYP} - \lambda_{CAM-B3LYP}$) дає досить непогану відповідність експериментальним даним. Функціонал wB97XD дає надто занижені довжини хвиль поглинання, Цікаво, що для системи **5** розрахунки λ в методі CAM-B3LYP виявляються близькими один до одного, в середньому, в межах 2 нм, що відповідає експериментальним даним (див. рис. 4).

Метод ZINDO/S хоч і дає очевидно завищені оцінки довжин хвиль поглинання все ж непогано відтворює відносні зсуви. Так з експериментальних даних для AN: $\lambda_{max}(8) / \lambda_{max}(7) = 1.29$. А для ZINDO/S: $\lambda_{max}(8) / \lambda_{max}(7) = 1.31$.

Таблиця 3. Розрахунок довжини хвилі поглинання (nm) π -систем з урахуванням ефектів середовища в рамках LR-моделі, для функціоналів DFT/6-31++G(d,p). У дужках наведено сили осцилятора.

№	Серед.	ZINDO/S	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2x	PBE1PBE	wB97XD	Експ.
5	Вакуум	415.0 (0.9837)	379.6 (0.6476)	322.4 (0.8314)	320.1 (0.8337)	346.1 (0.7191)	319.9 (0.830)	–
	CH	451.9 (1.0321)	385.6 (0.7992)	328.7 (0.9789)	322.7 (0.9753)	369.8 (0.8739)	322.2 (0.8747)	328 349
	THF	444.3 (1.0533)	380.1 (0.8087)	326.6 (0.9770)	318.8 (0.9678)	360.9 (0.8728)	313.16 (0.9294)	324 343
	AN	438.0 (1.0595)	376.3 (0.7996)	324.4 (0.9603)	318.96 (0.9560)	361.4 (0.8723)	322.4 (0.9562)	322 341
	DMSO	443.6 (1.0614)	378.1 (0.8201)	326.1 (0.9819)	317.4 (0.9688)	357.8 (0.8804)	311.2 (0.9218)	263 346
6	Вакуум	420.0 (1.0434)	381.2 (0.846)	329.6 (1.015)	327.9 (1.022)	366.9 (0.918)	324.9 (1.011)	–
	CH	462.6 (1.0720)	384.91 (0.9835)	338.4 (1.165)	333.5 (1.170)	375.5 (1.097)	334.6 (1.0206)	–
	AN	450.3 (1.0944)	381.3 (0.9621)	337.7 (1.145)	331.9 (1.147)	368.3 (1.102)	331.0 (1.0112)	362
7	Вакуум	413.4 (0.8266)	376.9 (0.5538)	322.6 (0.6670)	320.9 (0.6833)	361.7 (0.6209)	320.7 (0.6390)	–
	CH	377.1 (0.9698)	381.9 (0.6898)	327.3 (0.8367)	325.7 (0.8443)	366.7 (0.7727)	325.4 (0.7992)	–
	AN	372.4 (0.9970)	374.9 (0.8020)	324.0 (0.7144)	322.3 (0.7453)	360.1 (0.8898)	306.6 (0.8228)	330
8	Вакуум	435.6 (1.1569)	400.0 (1.108)	351.2 (1.180)	348.3 (1.0644)	386.6 (1.1579)	346.7 (1.170)	–
	CH	484.1 (1.1471)	418.0 (1.272)	367.1 (1.323)	364.9 (1.1999)	401.9 (1.1612)	359.65 (1.1865)	415 420
	AN	488.6 (1.1489)	423.2 (1.231)	375.8 (1.274)	377.3 (1.313)	409.6 (1.269)	369.3 (1.296)	426

Висновки

Незважаючи на широкий набір доступних квантовохімічних методів, розрахунки електронних збуджень органічних π -систем (зокрема барвників) остаються досить складною проблемою. Кількісні оцінки таких параметрів як довжина хвилі поглинання і відповідні інтенсивності ще далекі від ідеальних з ряду причин. Представлені у статті дані вказують, що стандартний на теперішній час підхід до опису спектральних переходів, який оснований на теорії функціоналу густини, не на багато кращий, а часом і гірший, ніж добре відомі напівемпіричні методи. Зокрема, у ситуації, коли необхідно провести віртуальний скринінг, методи PPP/CI та ZINDO можуть надати необхідну інформацію ціною незначних витрат комп'ютерних ресурсів.

Згідно наших оцінок при розрахунках π -спряжених систем в рамках DFT має сенс використовувати два функціонали. А саме результати методів B3LYP та CAM-B3LYP дають відповідно верхню та нижчу межі довжини хвилі поглинання.

Подяки

Робота виконувалась за фінансової підтримки Договору № БФ/32-2021(15) на виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку «Математичні та природничі науки» Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, № держреєстрації 0121U112886.

References

1. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. **1991**, 353(6346), 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
2. Smestad G., Bignozzi C., Argazzi R. Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1994**, 32(3), 259-272. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)90263-1](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90263-1)
3. Kay A., Grätzel M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1996**, 44(1), 99-117. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00063-3](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00063-3)
4. Hagfeldt A., Grätzel M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33(5), 269-277. <https://doi.org/10.1021/ar980112j>
5. Nazeeruddin M.K., De Ngelis F., Fantacci S., Selloni A., Viscardi G., Liska P., Ito S., Takeru B., Grätzel M. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(48), 16835-16847. <https://doi.org/10.1021/ja052467l>
6. Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N., Han L. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 45(25), L638-L640. <https://doi.org/10.1143/jjap.45.l638>
7. Cao Y., Bai Y., Yu Q., Cheng Y., Liu S., Shi D., Gao F., Wang P. Dye-Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2-(Hexylthio)thiophene Conjugated Bipyridine. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113(15), 6290-6297. <https://doi.org/10.1021/jp9006872>
8. Gong J., Sumathya K., Qiaob Q., Zhou Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Advanced techniques and research trends. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, 68, 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
9. Carella A., Borbone F., Centore R. Research progress on photosensitizers for DSSC. *Frontiers in Chemistry*. **2018**, 6, 481 (24 pages). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00481>
10. Sharma K., Sharma V., Sharma S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters*. **2018**, 13, 381 (46 pages). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
11. Devadiga D., Selvakumar M., Shetty P., Santosh M.S. Dye-Sensitized Solar Cell for Indoor Applications: A Mini-Review. *Journal of Electronic Materials*, **2021**, 50(6), 3187-3205. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08854-3>
12. Bera S., Sengupta D., Roy S., Mukherjee K. Research into dye-sensitized solar cells: a review highlighting progress in India. *J. Phys. Energy*. **2021**, 3, 032013 (30 pages). <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abff6c>
13. Kokkonen M., Talebi P., Zhou J., Asgari S., Soomro S.A., Elsehrawy F., Halme J., Ahmad S., Hagfeldt A., Hashmi S.G. Advanced research trends in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 10527-10545. <https://doi.org/10.1039/d1ta00690h>
14. *Theoretical And Computational Developments In Modern Density. Functional Theory* A. K. Roy Ed, Nova Science Publishers, Inc.: New York, **2013**; 598 p.
15. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J.

- Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
16. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., et al. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14* (1), 1347-1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
 17. Tirado-Rives J., Jorgensen W. L. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 297-306. <https://doi.org/10.1021/ct700248k>
 18. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account.* **2008**, *120*, 215-241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
 19. Silva-Junior M. R., Schreiber M., Sauer S. P., Thiel W. Benchmarks for electronically excited states: Time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 104103. <https://doi.org/10.1063/1.2973541>
 20. Leang S. S., Zahariev F., and Gordon M. S. Benchmarking the performance of time-dependent density functional methods. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 104101. <https://doi.org/10.1063/1.3689445>
 21. Krasovitsky B. M., Afanasiadi, L. M. Preparative Chemistry of Organic Luminophores. Kharkiv: Folio, 1997; 205 p. [in Rus]. Красовицкий Б. М., Афанасиади Л. М. Препаративная химия органических люминофоров, Харьков: Фолио, 1997; 205 с.
 22. Krasovitsky B.M., Grinev B.V., Vinetskiaya J. M., Bogdanova L.I. Spectra of organic luminophores. Atlas, Volume 1. Kharkiv: Folio, 2001; 139 p. [in Rus]. Красовицкий Б. М., Гринев Б. В., Винецкая Ю. М., Богданова Л. И. Спектры органических люминофоров. Атлас. Выпуск первый. Харьков: Фолио, 2001; 139 с.
 23. Krasovitsky B.M., Grinev B.V., Vinetskiaya J. M., Bogdanova L.I. Spectra of organic luminophores. Atlas, Volume 2. Kharkiv: Folio, 2001; 151 p. [in Rus]. Красовицкий Б.М., Гринев Б. В., Винецкая Ю. М., Богданова Л. И. Спектры органических люминофоров. Атлас. Выпуск второй. Харьков: Фолио, 2003; 151 с.
 24. Kovalenko S. N., Sytnik K. M., Nikitchenko V. M., Rusanova, S. V., Chernykh V. P., Porokhnyak A. O. Recyclization of 2-imino-2H-1-benzopyrans by the action of nucleophilic reagents 4. Use of 2-(N-arylohydrazono)coumarin-3-carboxamides for the synthesis of 3-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)coumarins. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35* (2), 167-170. <https://doi.org/10.1007/BF02251703>
 25. Zubkov V. A., Kovalenko S. N., Chernykh V. P., Ivkov S.M. New derivatives of coumarin: 2-(N-R-imino)-2H-1-benzopyrans. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1994**, *30* (6), 665-670. <https://doi.org/10.1007/BF01166306>
 26. Kovalenko S. N., Zubkov V. A., Chernykh V. P., Turov A. V., Ivkov S. M. Recyclization of 2-imino-2H-1-benzopyrans under the influence of nucleophilic reagents. 1. New approach to the synthesis of 3-(1,3,4oxadi-, thiadi-, and triazolyl-2)coumarins. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1996**, *32*(2), 163-168. <https://doi.org/10.1007/BF01165439>
 27. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews.* **2005**, *105*, 2999. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
 28. Mennucci B., Caricato M., Ingrosso F., Cappelli C., Cammi R., Tomasi J., Scalmani G. How the environment controls absorption and fluorescence spectra of PRODAN: A quantum-mechanical study in homogeneous and heterogeneous media. *The Journal of Physical Chemistry B.* **2008**, *112*, 414-423. <https://doi.org/10.1021/jp076138m>
 29. Pariser R., Parr R. G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. I. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*(3), 466-471. <https://doi.org/10.1063/1.1698929>

30. Pariser R., Parr R. G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. II. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21 (5), 767-776. <https://doi.org/10.1063/1.1699030>
31. Zakharov A. B., Ivanov V.V., Adamowicz L. Optical Parameters of p-Conjugated Oligomer Chains from the Semiempirical Local Coupled-Cluster Theory. In book: "Practical Aspects of Computational Chemistry IV", J. Leszczynski, M. K. Shukla, Eds. Springer Science+Business Media, New York 2016. Chapter 3, P. 57-102. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7699-4_3
32. Da Motta L., Neto J. D., Zerner M. C. New parametrization scheme for the resonance integrals ($H_{\mu\nu}$) within the INDO/1 approximation. Main group elements. *International Journal of Quantum Chemistry*. **2001**, 81, 187-201. [https://doi.org/10.1002/1097-461X\(2001\)81:3<187::AID-QUA1>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2001)81:3<187::AID-QUA1>3.0.CO;2-B)
33. RDKit: Open-source cheminformatics; <http://www.rdkit.org>
34. Mardirossian N. Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Mol Phys.* **2017**, 115, 2315-2372. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>
35. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) *Chemical Physics Letters*. 2004, 393, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
36. Kirkwood J. G. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special applications to zwitterions *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 351-361. <https://doi.org/10.1063/1.1749489>
37. Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications B. Mennucci, R. Cammi eds. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2007; 619 p.

Надіслано до редакції 29 березня 2021 р.

V. V. Ivanov, P. V. Trostianko, S. M. Kovalenko, A. S. Volodchenko, T. V. Chernozhuk, D. S. Stepaniuk, O. N. Kalugin. Quantum-chemical calculations of electronic spectra absorption: ab initio or semiempirical methods?

V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sq., 61022, Kharkiv, Ukraine

In order to develop approaches to predict the spectral properties of organic dyes for solar cells the test calculations of typical π -conjugated systems with various structural fragments, have been performed. Among the structural elements there are benzene, oxazole, oxadiazole, thiophene and coumarin fragments. Nitro, methoxy, dimethylamino and diethylamino groups are substituents. According to the obtained experimental data, the diethylamino group at position 7 of the coumarin moiety gave the highest batho- and hyperchromic shifts of spectra. Experimental absorption spectra were measured in various solvents with different polarity. Among them are cyclohexane, dimethoxyethane, tetrahydrofuran, methanol, acetonitrile, and dimethylsulfoxide. It has been shown that there are no significant changes in the $\lambda(\text{max})$ absorption of coumarin-based compounds when the solvent is changed to a more polar one, but there is a noticeable tendency to increase the intensity of the absorption spectra. For the theoretical interpretations of electronic spectra absorption ab initio density functional theory (DFT) as well as semi-empirical methods (PPP/CIS, ZINDO/S, AM1/CIS) were used. In the DFT calculations the functionals B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2x, PBE1PBE, wB97XD were used. A significant discrepancy in the estimations of electronic excitations is demonstrated by the DFT for the different functionals. It is concluded that DFT calculations should be performed by using both B3LYP and CAM-B3LYP (or M06-2x) functionals. Linear response theory has been used to evaluate the solvatochromic properties of π -conjugated compounds in the DFT frameworks. In general it was found that semi-empirical approaches especially π -electron method PPP/CIS and all valence method ZINDO/S can provide adequate estimations of excitation energies of π -conjugated dyes for moderate computer resources.

Keywords: solar cells, π -conjugated organic dyes, nonempirical (*ab initio*) methods, density functional theory, semi-empirical calculations, π -electron approximation, all valence methods.

В. В. Иванов, П. В. Тростянюк, С. Н. Коваленко, А. С. Володченко, Т. В. Черножук, Д. С. Степанюк, О. Н. Калугин. Квантовохімічні розрахунки електронних спектрів поглинання: ab initio чи напівемпірика?

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61002, Украина

Для разработки подходов к прогнозированию спектральных свойств органических красителей солнечных ячеек были проведены тестовые расчеты типичных π -сопряженных систем с различными структурными

фрагментами. Среди таковых бензольный, оксазольный, оксадиазольный, тиофеновый и кумариновый фрагменты. В качестве заместителей выступали нитро-, метокси-, диметиламино- и диэтиламино- группы. Согласно полученным экспериментальным данным, наибольшие бато- и гиперхромные сдвиги спектров давала диэтиламиногруппа в положении 7 кумаринового фрагмента. Экспериментальные спектры поглощения были измерены в растворителях с разной полярностью. Среди них циклогексан, диметоксиэтан, тетрагидрофуран, метанол, ацетонитрил и диметилсульфоксид. Показано что не происходит существенных изменений $\lambda(\text{max})$ поглощения, у соединений на основе кумарина, при смене растворителя на более полярный. Однако, при этом, заметна тенденция к увеличению интенсивности поглощения. Для теоретической интерпретации электронных спектров поглощения использовалась неэмпирическая теория функционала плотности (DFT), а также полуэмпирические методы (PPP/CIS, ZINDO/S, AM1/CIS). В расчетах DFT использовались функционалы B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2x, PBE1PBE, wB97XD. Продемонстрировано существенное расхождение в оценках электронных возбуждений в разных функционалах DFT. Сделан вывод о том, что спектральные расчеты DFT должны выполняться с использованием как функционала B3LYP, так и CAM-B3LYP (или M06-2x). Для оценки сольватохромных свойств π -сопряженных соединений в рамках DFT использовалась теория линейного отклика. В целом было показано, что полуэмпирические подходы, в особенности π -электронный метод PPP/CIS и всевалентный метод ZINDO/S, могут обеспечить адекватные оценки энергий возбуждения π -сопряженных красителей при умеренных вычислительных ресурсах.

Ключевые слова: солнечные ячейки, π -сопряженные органические красители, неэмпирические (*ab initio*) методы, теория функционала плотности, полуэмпирические расчеты, π -электронное приближение, всевалентные методы.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 36 (59), 2021

УДК 544.35.03

CONCENTRATION AND TEMPERATURE EMPIRICAL RELATIONSHIPS OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ELECTROLYTE SOLUTIONS**P. Efimov^{*a}, A. Kramarenko^{†b}, V. Tomak^{*c}**^{*}*V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sqr., 61022 Kharkiv, Ukraine*[†]*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute» 2, Kyrpychova str., 61002, Kharkiv, Ukraine*a) ✉ pavel.v.efimov@karazin.uaID <https://orcid.org/0000-0003-1781-3844>b) ✉ andrii.kramarenko@khp.edu.uaID <https://orcid.org/0000-0002-5479-7532>c) ✉ vicktortomak@ukr.netID <https://orcid.org/0000-0002-6151-4369>

We have considered the dependences of the specific (κ) and molar (Λ) electrical conductivity (EC) of aqueous electrolyte solutions on the molar concentration and temperature for sulfates of divalent metals (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) in a wide concentration range at 5 – 35°C. To describe such systems we propose a modified cubic equation (MCE): $\kappa = C \cdot c^{3k} + Q \cdot c^{2k} + L \cdot c^k$, where C , Q , L , k are empirical parameters, fixed parameter $k = 0.5$ has been considered as well. From the correlation between the calculated parameters we assume that two of them are sufficient. The maximum of specific EC (κ_m) and the corresponding concentration (c_m) have been calculated. We also assume that the systems under study are isomorphic in the normalized coordinates (κ/κ_m via c/c_m). For the dependences like $\kappa = A \cdot c^x + B \cdot c^y$ it is shown that $x = 1$ is a good approximation over the generalized sample. Empirical dependences with $y = 5/4$ and $y = 4/3$ are also considered. It is shown that they give comparable results to MCE.

The proposed approach is tested on EC data of aqueous solutions of some salts. Similar two-parameter $\kappa(\kappa_m, c_m; c)$ equations of other authors have been considered. In order to describe the dependence of the specific EC on temperature and concentration we propose an equation $\kappa = (A_{25} + a \cdot \theta) \cdot c - (B_{25} + b \cdot \theta) \cdot c^{5/4}$, where θ is the reduced temperature and A_{25} , a , B_{25} and b are empirical parameters. Also a generalized equation for the molar EC of concentrated electrolyte solutions is proposed: $\Lambda(\Lambda, \Lambda_m, c_m; c)$, where Λ is the effective limiting molar EC, and Λ_m is the molar EC at $c = c_m$. It was found that Λ and Λ_m depend linearly on temperature. The average value of the exponent is close to 1/3, which brings the generalized molar EC equation closer to the equation derived from the quasi-lattice model of electrolyte solutions.

Keywords: specific electrical conductivity, molar electrical conductivity, electrolyte solutions, sulfates of divalent metals, empirical equations.

Introduction

One of the most important features of electrolyte solutions is electrical conductivity. Concentrated solutions deserve special attention [1,2]. At the same time for concentrated electrolyte solutions there are practically no equations, which would have a rigorous theoretical justification. More often empirical equations are used. The Casteel-Amis equation [3] is the most popular. This equation describes dependence of specific electrical conductivity on molality of electrolyte solution:

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \left(\frac{m}{\mu}\right)^a \cdot \exp\left(b \cdot (m - \mu)^2 - a \cdot \frac{m - \mu}{\mu}\right) \quad (1)$$

where κ_m is the maximum electrical conductivity at molality μ , while a and b are fitting parameters. Thus, the Casteel-Amis equation has four parameters to describe the concentration dependence, which makes it impossible to use for treatment of small experimental data samples. Most experimental and reference data sets contain 5-7 points in the region of concentrated solutions.

Aim and objects of the study

In this paper we have tried to get some simple empirical equations for the electrical conductivity dependence on the molar concentration and temperature. Here we consider as ‘simple’ only equations that can be converted into a linear form. At the same time, the authors did not seek theoretical

justification for the equations, their applicability across the entire concentration range, or universality in the selection of electrolytes and solvents.

As objects of research, we chose the experimental data sets [4] on the specific electrical conductivity of divalent metal sulphate solutions (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) in water at 5–35°C. Our choice is based on the following facts:

- They are typical salt solution systems with a wide range of applications;
- They all (except CuSO₄) show a maximum in the concentration dependence of the specific electrical conductivity, which is of particular interest;
- They are similar in their physical and chemical properties.

The molar concentrations are calculated from the density data of the solutions given in the original article [4].

Calculations and discussions

Empirical equations for specific electrical conductivity. To describe the concentration dependence of specific conductivity, we propose an empirical equation as follows:

$$\kappa = C \cdot c^{3k} + Q \cdot c^{2k} + L \cdot c^k \quad (2)$$

where C , Q , L , k – are fitting parameters.

Such an equation (2) form is chosen due to the simplicity of finding the concentration of maximum conductivity:

$$c_m = \sqrt[k]{-\frac{Q + \sqrt{Q^2 - 3CL}}{3C}}, \quad (3)$$

maximum conductivity value:

$$\kappa_m = C \cdot c_m^{3k} + Q \cdot c_m^{2k} + L \cdot c_m^k, \quad (4)$$

and the inflection point c_{inf} on the concentration dependence of the conductivity $\kappa(c^k)$:

$$c_{inf} = \sqrt[k]{-\frac{Q}{3C}} \quad (5)$$

The optimisation with the least-squares method has been performed in Statistica software using the Newton-Gauss algorithm. We used the data for the whole concentration range. The results of the calculations are presented in table 1. Equation (2) describes the experimental data well enough. For all systems considered, the coefficient of determination R^2 is greater than 0.999. For CuSO₄, values of extreme parameters are outside of the experimental data range. The maximum conductivity practically coincides with the values calculated using the Casteel-Amis equation given in the original paper [4].

Table 1 The parameters of equation (2) and the maximum specific conductivity κ_m (S/m) for the concentration c_m (mol/dm³) at 25°C

Salt	$-C$	Q	L	k	c_m	$c_{m[4]}$	c_{inf}	κ_m	$\kappa_{m[4]}$
MnSO ₄	4.55	9.03	-0.18	0.440	1.86	1.80	0.40	5.03	5.064
CoSO ₄	3.97	7.86	0.66	0.488	1.89	1.89	0.43	5.50	5.488
NiSO ₄	3.74	7.40	0.88	0.501	1.89	1.88	0.44	5.48	5.474
CuSO ₄	3.12	6.51	1.31	0.532	2.11	1.99	0.53	6.10	5.998
ZnSO ₄	3.66	7.31	1.00	0.509	1.93	1.91	0.45	5.68	5.670
CdSO ₄	3.39	6.99	0.53	0.480	2.05	2.02	0.46	5.14	5.134

The proximity of the values of the parameter k for the systems under study should be pointed out. One can assume that this parameter depends on the system and fix it at a close to average level of 0.5. Then equation (2) acquires three parameters. The results of the three-parameter approximation are practically the same as those of the four-parameter one (except for CuSO₄).

Choice of parameters. For equation (2) there is a correlation between the optimal parameters C , Q , L , and k for the dependencies considered. The principal components analysis has been used to process the array of optimal parameters C , Q , L , and k . It is shown that the magnitude of the explained variance is distributed over the components as follows: first principal component (PC) 93.17%, second PC 6.69%,

third PC 0.13%, fourth PC 0.003%. It can be assumed that the presence of four parameters is excessive. Thus, two parameters are sufficient to describe the systems under study with practical accuracy.

As these parameters, it is convenient to choose the maximum electric conductivity κ_m and the concentration c_m corresponding to it. For systems with maximum conductivity, κ_m and c_m are objectively observable phenomena and their values do not depend on the choice of $\kappa(c)$ dependence. At the same time, for systems where solubility does not allow for maximum conductivity, κ_m and c_m are fitting parameters of the functional dependence $\kappa(c)$.

As a solution to the problem, it is proposed to find equations of the form:

$$\kappa = Ac^x + Bc^y \quad (6)$$

where A and B are model parameters, and the exponents of powers x, y are rational numbers.

If κ_m and c_m , are defined as parameters, equation (6) is transformed to:

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \frac{y}{y-x} \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^x + \frac{x}{x-y} \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^y \quad (7)$$

Thus, the solution to this problem comes down to determining the parameters κ_m and c_m , and selecting satisfactory values of x and y .

Choice of two-parameter models. A direct four-parameter optimization is inefficient, given the small number of experimental points and the symmetry of x and y .

Two parameters, x and y , remain when equation (7) is considered in coordinates normalised at the extrema.

Figure 1 shows the specific conductivity concentration dependences, normalised to optimum values (Table 1).

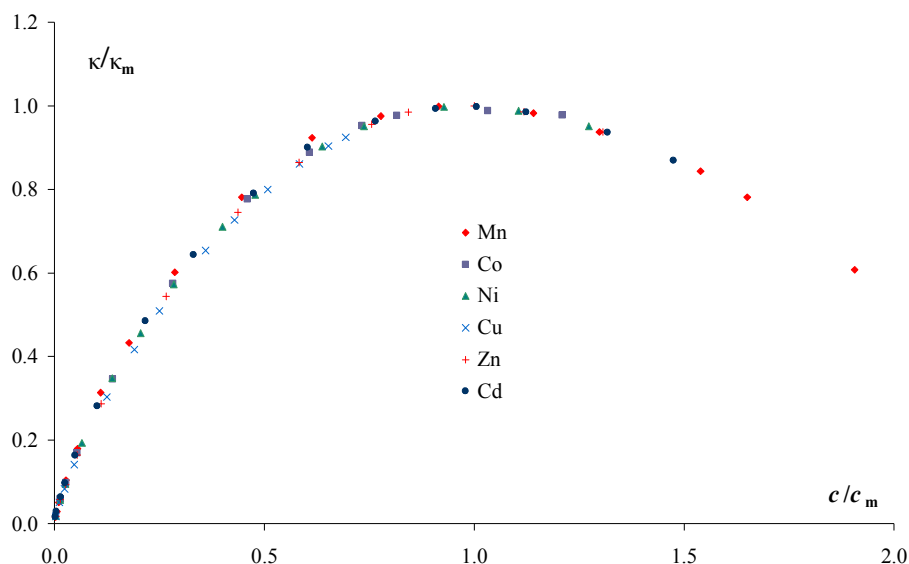


Figure 1 Concentration dependencies of specific conductivity, normalised to optimum values for divalent metal sulphate solutions at 25°C.

It can be seen that the points fit well on the same curve, indicating the isomorphism of the studied systems. Therefore, further analysis was carried out for a generalised sample of normalised specific conductivity values as a function of normalised concentration.

The optimal values of y for the generalised sample are calculated for the given values of x . A fragment of the dependence $y(x)$ is shown in Figure 2.

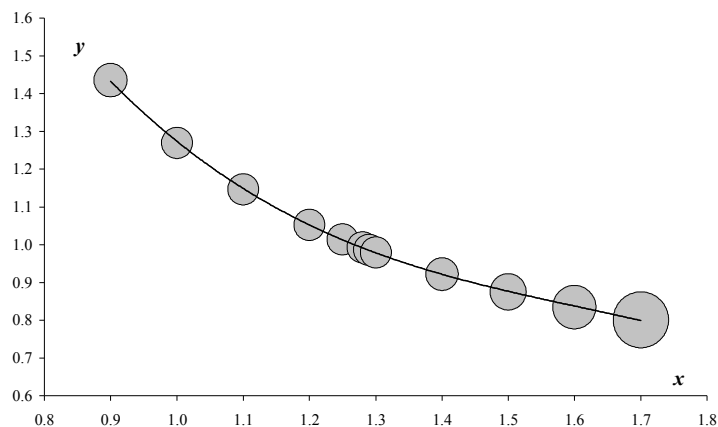


Figure 2 Dependence of the optimum values of $y(x)$ (equation (7)). The diameter of the balls is proportional to the sum of squared deviations.

Figure 2 shows the relative magnitudes of the sum of squared deviations for the corresponding pairs of x and y . The optimum corresponds to the pairs $x = 1.271$ and $y = 0.998$, given the symmetry of $x = 0.998$ and $y = 1.271$. However, the sum of the squared deviations varies insignificantly over a generalised sample. If $x = 1$, then $y = 1.270 \pm 0.011$.

Approximate models of specific conductivity are proposed, where the exponent is approximated by a rational number:

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = 5 \cdot \frac{c}{c_m} - 4 \cdot \left(\frac{c}{c_m} \right)^{\frac{5}{4}}, \quad (8)$$

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = 4 \cdot \frac{c}{c_m} - 3 \cdot \left(\frac{c}{c_m} \right)^{\frac{4}{3}}. \quad (9)$$

The calculation result for the salts studied for the whole concentration range is shown in Table 2.

Table 2. Parameters of equations (8) and (9), maximum specific conductivity κ_m (S/m) at c_m (mol/dm³) at 25°C (N is the number of experimental points).

Salt	N	κ_m (8)	c_m (8)	R^2 (8)	κ_m (9)	c_m (9)	R^2 (9)
MnSO ₄	17	5.08±0.02	1.86±0.01	0.9989	5.12±0.04	1.88±0.02	0.9970
CoSO ₄	12	5.49±0.02	1.91±0.02	0.9998	5.50±0.02	1.87±0.02	0.9996
NiSO ₄	14	5.45±0.02	1.93±0.02	0.9997	5.47±0.02	1.89±0.01	0.9996
CuSO ₄	13	6.38±0.08	2.45±0.06	0.9998	6.18±0.09	2.24±0.06	0.9996
ZnSO ₄	13	5.64±0.02	1.96±0.02	0.9997	5.66±0.02	1.93±0.02	0.9997
CdSO ₄	16	5.12±0.01	2.04±0.01	0.9997	5.16±0.02	2.03±0.02	0.9994

For all systems, models (8) and (9) give results corresponding to the four parametric models. Comparison between each other shows that equation (8) gives the best results.

Testing of the model. An approach proposed can be applied for other systems. Table 3 presents the results of the approximation of the concentration dependence of the specific conductivity for some salts in water at 25°C [5] by means of equation (8).

Table 3. Parameters of equation (8): maximum specific conductivity κ_m (S/m) at c_m value (mol/dm³).

Salt	c_m	κ_m	R^2	Salt	c_m	κ_m	R^2
MgCl ₂	2.47	15.88	0.9986	NaNO ₃	6.35	19.89	0.9997
CaCl ₂	2.74	19.93	0.9957	NaBr	6.96	27.00	0.9964
SrCl ₂	3.20	21.06	0.9991	KNO ₃	11.5	37.44	0.9999
BaCl ₂	4.82	28.65	0.9998	KBr	80.1	255.2	0.9999
LaCl ₃	1.61	16.99	0.9965	Cd(NO ₃) ₂	2.08	11.26	0.9894
Na ₂ SO ₄	2.58	13.08	0.9999				

Most systems are well described by the two-parameter equation. The value of parameters outside the experimental data (italicised in Table 3) is noteworthy. In this case, such parameters should be considered effective ones.

Temperature dependence of specific electrical conductivity. The κ_m and c_m parameters calculated by means of equation (8) for divalent metal sulphate solutions at different temperatures are given in tables 4 and 5.

Table 4. Parameters of equation (8): maximum specific conductivity κ_m (S/m) at different temperatures.

Salt	5°C	10°C	15°C	20°C	30°C	35°C
MnSO ₄	3.12	3.59	4.08	4.57	5.59	6.10
CoSO ₄	3.23	3.76	4.31	4.89	6.10	6.72
NiSO ₄	3.18	3.70	4.26	4.84	6.08	6.72
CuSO ₄	3.68	4.29	4.94	5.64	7.16	7.97
ZnSO ₄	3.31	3.85	4.41	5.02	6.28	6.94
CdSO ₄	3.15	3.63	4.12	4.61	5.65	6.18

Table 5. Parameters of equation (8): c_m values (mol/dm³) at maximum specific conductivity.

Salt	5°C	10°C	15°C	20°C	30°C	35°C
MnSO ₄	1.76	1.79	1.82	1.84	1.89	1.91
CoSO ₄	1.75	1.80	1.84	1.88	1.95	1.98
NiSO ₄	1.76	1.80	1.85	1.89	1.97	2.02
CuSO ₄	2.16	2.22	2.29	2.37	2.54	2.63
ZnSO ₄	1.78	1.83	1.88	1.91	2.00	2.05
CdSO ₄	1.89	1.93	1.96	2.00	2.08	2.12

From the analysis of κ_m and c_m temperature dependences (as well as the functions on them), we propose the following dependences:

$$5 \cdot \frac{\kappa_m}{c_m}(\theta) = A_{25} + a \cdot \theta \quad (10)$$

$$4 \cdot \frac{\kappa_m}{c_m^{5/4}}(\theta) = B_{25} + b \cdot \theta \quad (11)$$

on the reduced temperature

$$\theta = T - 298.15 \quad (12)$$

where A_{25} , a , B_{25} , b are empirical coefficients.

For all systems studied, the coefficient of determination of equations (10,11) exceeds 0.9997.

It should be noted that the use of Arrhenius-type equations or other similar equations to describe the temperature dependence of κ_m parameters is not correct, since not only the temperature changes but also the composition of the system.

Combining equations (8) and (10, 11, 12), we obtain an empirical dependence of the specific conductivity on the molar concentration and temperature.

$$\kappa = (A_{25} + a \cdot \theta) \cdot c - (B_{25} + b \cdot \theta) \cdot c^{5/4} \quad (13)$$

The calculated parameters A_{25} , a , B_{25} , b for the systems studied are presented in Table 6.

Table 6. Maximum absolute deviation $\Delta\kappa$ (S/m) experimental and calculated specific electrical conductivity and parameters of the equation (13): A_{25} (S/m)·(mol/dm³)⁻¹, a (S/m)·(mol/dm³)⁻¹·K⁻¹, B_{25} (S/m)·(mol/dm³)^{-5/4}, b (S/m)·(mol/dm³)^{-5/4}·K⁻¹.

Salt	A_{25}	a	B_{25}	b	$\Delta\kappa$	R^2
MnSO ₄	13.60±0.05	0.238±0.004	9.30±0.04	0.158±0.003	0.159	0.9989
CoSO ₄	14.34±0.05	0.258±0.004	9.74±0.04	0.167±0.004	-0.080	0.9997
NiSO ₄	14.11±0.04	0.255±0.004	9.56±0.04	0.164±0.003	0.095	0.9996
CuSO ₄	12.99±0.06	0.222±0.005	8.28±0.06	0.131±0.005	0.064	0.9998
ZnSO ₄	14.37±0.06	0.256±0.005	9.70±0.05	0.164±0.004	0.108	0.9995
CdSO ₄	12.54±0.03	0.208±0.003	8.38±0.03	0.132±0.002	0.074	0.9997

An example of the approximation by equation (13) is shown in Fig. 3

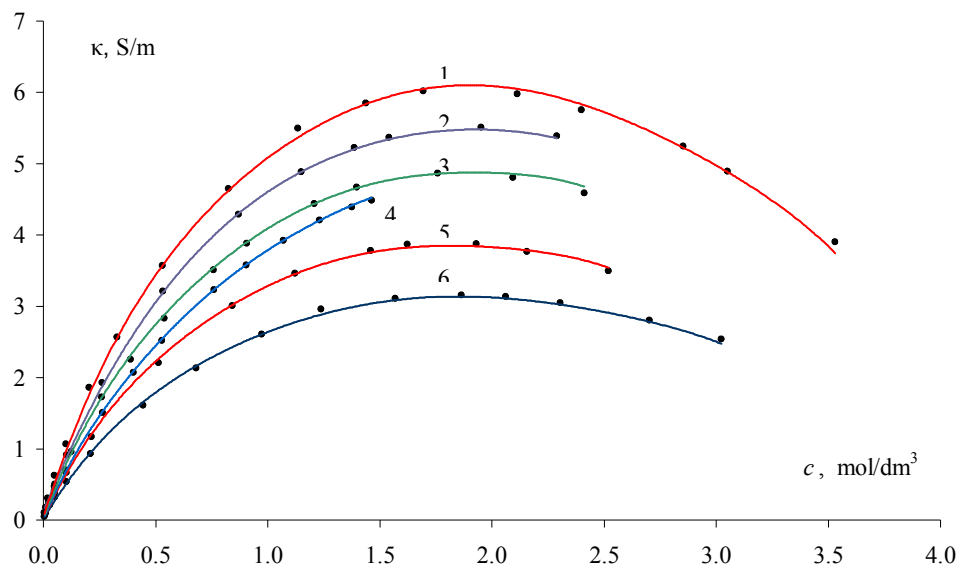


Figure. 3 The specific electrical conductivity concentration dependence for aqueous solutions: 1 – MnSO_4 (35°C); 2 – CoSO_4 (30°C); 3 – NiSO_4 (25°C); 4 – CuSO_4 (20°C); 5 – ZnSO_4 (15°C); 6 – CdSO_4 (10°C). Dots are the experimental data, while lines indicate approximation according to equation (13).

Although equation (13) describes the whole concentration range considered, it is better to use it for concentrated solutions.

Empirical equation of molar electrical conductivity of electrolyte solutions. Equation (7) can be easily linearised and takes the form of the concentration dependence of the molar conductivity at $x = 1$.

$$\frac{\kappa}{c} = \frac{y}{y-1} \cdot \frac{\kappa_m}{c_m} - \frac{1}{y-1} \cdot \frac{\kappa_m}{c_m^y} \cdot c^{y-1} \quad (14)$$

Equation (14) cannot adequately describe data in the whole concentration range, therefore only concentrated solutions are considered. The value of concentrations at the inflection point (Table 1) is taken conventionally as the lower limit of the region of concentrated solutions. Further calculations were performed using data for concentrations higher than c_{inf} .

If we consider only concentrated solutions in terms of molar conductivity, equation (14) can be written in the most general form as:

$$\Lambda = \Lambda_* - (\Lambda_* - \Lambda_m) \cdot \left(\frac{c}{c_m} \right)^{\frac{\Lambda_m}{\Lambda_* - \Lambda_m}} \quad (15)$$

where the index ‘m’ corresponds to the value at maximum specific conductivity, the asterisk indicates that this is the effective limiting conductivity. The effective limiting molar electric conductivity is a fitting parameter. The Λ_* values differ from the traditional limiting molar electric conductivity Λ_0 .

By equation (15) the optimum values of parameters are calculated. For all considered systems $R^2 > 0.9995$. Figure 4 shows the temperature dependence of the effective limiting Λ_* and extreme Λ_m (according to the concentration c_m) molar conductivity. The optimum values of c_m do not differ significantly from those given above (Table 5).

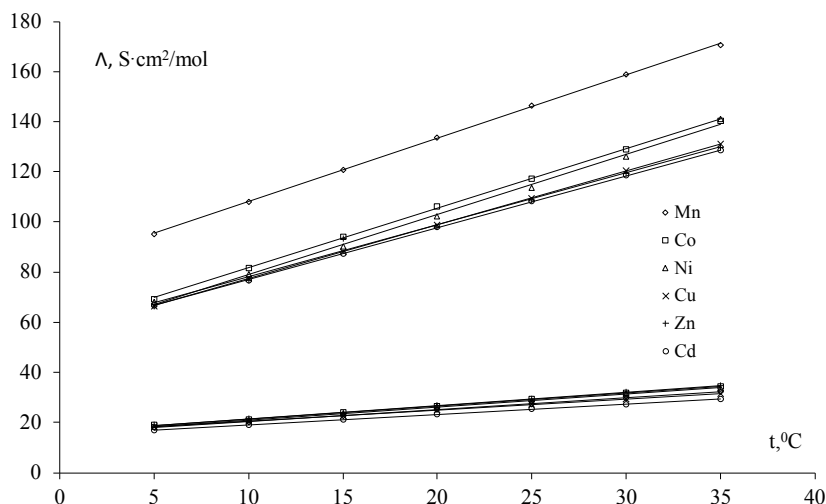


Figure 4. Temperature dependence of the effective limiting Λ^* (upper values) and extreme Λ_m (lower values) molar electrical conductivity of aqueous solutions of divalent metal sulphates.

A linear equation approximating well all the temperature dependencies considered has the form:

$$\Lambda_i = \chi_i \cdot (T - T_i) \quad (16)$$

where index i respectively ‘*’ or ‘m’. The conductivity temperature coefficient χ_i and the limiting temperature T_i are both the fitting parameters. Table 7 shows the values of parameters χ_i , T_i and functions on them. Equation (16) for the effective limiting molar electric conductivity is functionally the same as equation (10).

It is obvious that the exponent in equation (15) is a function of temperature. In the systems considered, an insignificant decrease in the exponent of equation (15) (except for MnSO_4) is revealed with increasing temperature. In general, for the systems studied the value of the exponent lies in the range of 0.23 – 0.39. The independence of the exponent value from the temperature is possible only if the limiting temperatures are equal ($T^* = T_m$). Table 7 presents the values of the exponent y_∞ calculated under these conditions, as the corresponding ratio of temperature coefficients and the temperature-average value of y_i . The parameter y_∞ also corresponds to the temperature limiting value of the exponent.

Table 7. Temperature coefficients of effective limiting (χ^* , $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) and extreme (χ_m , $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) molar conductivity. Corresponding limiting temperatures (K). The temperature limiting value of the exponent (y_∞) and the temperature average (y_i)

Salt	χ^*	χ_m	T^*	T_m	y_∞	y_i
MnSO_4	2.52 ± 0.01	0.473 ± 0.001	240.3 ± 0.3	240.3 ± 0.1	0.23	0.23
CoSO_4	2.37 ± 0.02	0.522 ± 0.003	248.7 ± 0.4	242.3 ± 0.3	0.28	0.34
NiSO_4	2.40 ± 0.05	0.513 ± 0.004	250.2 ± 0.9	242.2 ± 0.4	0.27	0.34
CuSO_4	2.147 ± 0.003	0.444 ± 0.004	247.2 ± 0.1	237.1 ± 0.5	0.26	0.34
ZnSO_4	2.07 ± 0.09	0.527 ± 0.007	246 ± 2	242.5 ± 0.7	0.34	0.37
CdSO_4	2.07 ± 0.01	0.415 ± 0.002	245.9 ± 0.2	237.3 ± 0.3	0.25	0.31

Calculations do not give an unambiguous exponent in equations of the form (15). If we assume a close to average value of the exponent of 1/3, then equation (14) takes the form of equation (9).

Two-parameter models of specific electrical conductivity. Previously in the literature, two-parametric equations of the form (7) have been proposed. This is primarily in the work of Varela et al. [7], where a theoretical justification is given:

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = 2 \cdot \frac{c}{c_m} - \left(\frac{c}{c_m} \right)^2 \quad (17)$$

and Gamburg's empirical equation [8]

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \frac{7}{3} \cdot \frac{c}{c_m} - \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^{7/4}. \quad (18)$$

An alternative approach, using two parameters κ_m and c_m , was proposed earlier by Shestakov et al [9]:

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \frac{3 \cdot c/c_m}{1 + 2 \cdot (c/c_m)^{3/2}}. \quad (19)$$

Gamburg [8] also proposed an equation of the form:

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = \frac{2 \cdot c/c_m}{1 + (c/c_m)^2} \quad (20)$$

Artemkina and Shcherbakov [10] give a generalised equation:

$$\frac{\kappa}{\kappa_m} = 0.3536 \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^3 - 1.728 \cdot \left(\frac{c}{c_m}\right)^2 + 2.376 \cdot \frac{c}{c_m} \quad (21)$$

for aqueous electrolyte solutions.

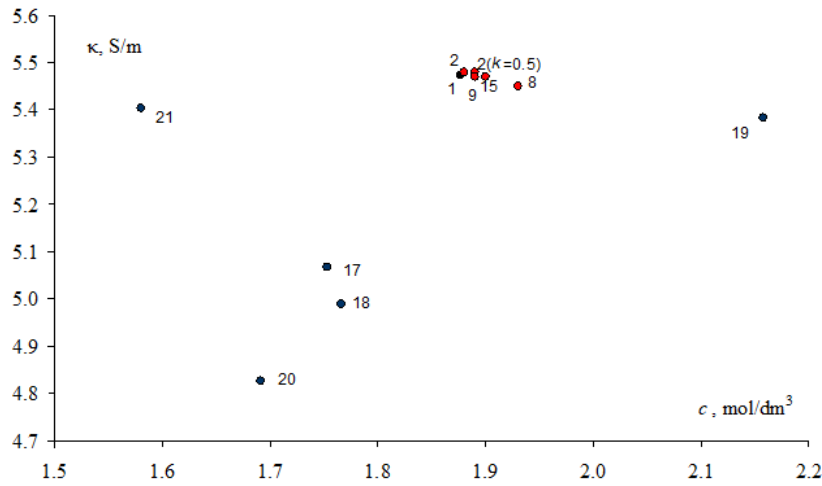


Figure 5. Maximum specific conductivity κ_m (S/m) at c_m (mol/dm³) for NiSO₄ solutions at 25°C. The numbers in the figure correspond to the numbers of the equations by which the optimisation was carried out.

Figure 5 shows the optimum parameter values for all the equations considered, using NiSO₄ solutions at 25°C as an example. The parameters calculated by equations (17 – 21) differ considerably from each other and from Casteel-Amis equation (1). At the same time parameters by Casteel-Amis equation (1) are very close to those calculated by equations (2, 8, 9, 15) which are proposed in this work.

Thus, electrical conductivity of concentrated solutions can be characterized with practical accuracy by two parameters: κ_m and c_m .

The theoretical limit on the use of equations like (7) is calculated as:

$$c_{\text{lim}} = \sqrt[y-x]{\frac{y}{x}} \cdot c_m \approx 2.4 \cdot c_m, \quad (22)$$

but for concentrations greater than $1.5c_m$ it is not practical to use equation (7).

From the point of view of theoretical justification, equation (9) is more promising, which corresponds in form to the quasi-lattice model [11]. But this applies only to concentrated solutions.

Conclusions

New empirical equations for the concentration and temperature dependence of the specific and molar conductivity of electrolytes are proposed.

It is shown that two parameters are sufficient for the practical use of empirical equations of conductivity concentration dependence. It has been proposed to use the maximum electric conductivity and the corresponding concentration as parameters. The maximum electric conductivity and the corresponding concentration for a number of electrolyte solutions in water have been calculated. In cases where the concentration dependence of conductivity does not have a maximum, the parameters should be considered effective. For concentrated solutions, it is appropriate to use a more flexible generalized molar electric conductivity equation, where the additional parameter is the effective limiting molar electric conductivity.

References

1. Montes-Campos, H.; Kondrat, S.; Rilo, E.; Cabeza, O.; Varela, L. M. Random-Alloy Model for the Conductivity of Ionic Liquid–Solvent Mixtures. *J. Phys. Chem.* 2020, 124, 11754-11759. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00531>
2. Odinaev S., Akdodov D. M., Idibegzoda Kh. I. Numerically Calculating the Concentration and Temperature Dependences of the Electrical Conductivity of Aqueous Electrolyte Solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2019, 93(6), 1171-1177. <https://doi.org/10.1134/S0036024419060232>
3. Casteel J.F., Amis E.S. Specific Conductance of Concentrated Solutions of Magnesium Salts in Water-Ethanol System. *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17(1), 55-59. <https://doi.org/10.1021/je60052a029>
4. Rogac M.B. Electrical Conductivity of Concentrated Aqueous Solutions of Divalent Metal Sulfates. *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 1355-1359. <https://doi.org/10.1021/je8001255>
5. Isono T. Density, Viscosity, and Electrolytic Conductivity of Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions at Several Temperatures. Alkaline-Earth Chlorides, LaCl_3 , Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaBr , KNO_3 , KBr and $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. *J. Chem. Eng. Data* 1984, 29(1), 45-52. <https://doi.org/10.1021/je00035a016>
6. De Diego, A.; Madariaga, J. M.; Chapela, E. Empirical model of general application to fit (k, c, T) experimental data from concentrated aqueous electrolyte solutions. *Electrochim. Acta* 1997, 42, 1449-1456. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00360-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00360-X)
7. Varela L.M., Carrete J., García M., Gallego L.J., Turmine M., Rilo E., Cabeza O. Pseudolattice Theory of Charge Transport in Ionic Solutions: Corresponding States Law for the Electric Conductivity. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 298, 280-286. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.013>
8. Gamburg Yu. D. Specific Conductivity of Electrolyte Solutions as a Function of Concentration. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2015, 51(4), 380. <https://doi.org/10.1134/S1023193515040047>
9. Shestakov A. F., Yudina A. V., Tulibaeva G. Z., Khatmullina K. G., Dorofeeva T. V., Yarmolenko O. V. Empirical Formula for the Concentration Dependence of the Conductivity of Organic Electrolytes for Lithium Power Sources in the Vicinity of a Maximum. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, 50(11), 1027-1035. <https://doi.org/10.1134/S102319351411010X>
10. Artemkina Y.M., Sherbakov V.V. Description of the Concentration Dependence of the Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. *Advances in chemistry and chemical technology*, 2011, 25(2) 22-26. [Rus]
11. Benouar A., Kameche M., Bouhlala M. A. Molar Conductivities of Concentrated Lithium Chloride–Glycerol Solutions at Low and High Temperatures: Application of a Quasi-Lattice Model. *Physics and Chemistry of Liquids*, 2016, 54(1), 62-73. <https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1068660>

Надіслано до редакції 7 травня 2021 р.

П.В. Ефимов^{*}, А.В. Крамаренко[†], В.А. Томак^{*}. Эмпирические зависимости электрической проводимости растворов электролитов от концентрации и температуры.

^{*}Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина.

[†]Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» ул. Кирпичёва, 2, Харьков, 61002, Украина.

Рассмотрены концентрационные (в молярной шкале) и температурные зависимости удельной κ и молярной Λ электропроводности (ЭП) водных растворов сульфатов двухвалентных металлов (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) в широком интервале концентраций при температуре 5 – 35°C. Предложен ряд эмпирических уравнений для исследуемых зависимостей. Модифицированное кубическое уравнение (МКУ): $\kappa = C \cdot c^{3k} + Q \cdot c^{2k} + L \cdot c^k$, где C , Q , L , k эмпирические параметры. Аналогичное уравнение с фиксированным параметром $k = 1/2$. Проанализирована корреляция рассчитанных параметров. Сделано предположение о достаточности двух параметров. Рассчитан максимум удельной ЭП κ_m и соответствующая концентрация c_m . Сделано допущение, что в нормированных координатах κ/κ_m от c/c_m исследуемые системы изоморфны. Проанализированы зависимости вида $\kappa = A \cdot c^x + B \cdot c^y$ для обобщенной выборки. Показано, что с хорошим приближением $x = 1$. Рассмотрены эмпирические зависимости с $y = 5/4$ и $y = 4/3$. Показано, что они дают сопоставимые результаты с МКУ. Предложенный подход протестирован на данных ЭП водных растворов ряда солей. Рассмотрены аналогичные двухпараметрические $\kappa(\kappa_m, c_m; c)$ уравнения других авторов. Проанализирована температурная зависимость функций от κ_m и c_m . Предложена зависимость удельной ЭП от температуры и концентрации $\kappa = (A_{25} + a \cdot \theta) \cdot c - (B_{25} + b \cdot \theta) \cdot c^{5/4}$, где θ – нормированная температура, а A_{25} , a , B_{25} , b эмпирические параметры. Предложено обобщенное уравнение молярной ЭП концентрированных растворов электролитов: $\Lambda(\Lambda^*, \Lambda_m, c_m; c)$, где Λ^* – эффективная предельная молярная ЭП, а Λ_m молярная ЭП при $c = c_m$. Обнаружено, что Λ^* и Λ_m линейно зависят от температуры. Найдено, что среднее значение показателя степени близко к 1/3, что сближает обобщенное уравнение молярной ЭП с квазирешеточной моделью растворов электролитов.

Ключевые слова: удельная электрическая проводимость, молярная электрическая проводимость, растворы электролитов, сульфаты двухвалентных металлов, эмпирические уравнения.

П.В. Єфімов^{*}, А.В. Крамаренко[†], В.О. Томак^{*}. Емпіричні залежності електричної провідності розчинів електролітів від концентрації і температури.

^{*}Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61002, Україна.

[†]Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна.

Розглянуто концентраційні (у молярній шкалі) та температурні залежності питомої κ і молярної Λ електричної провідності (ЕП) водних розчинів сульфатів двовалентних металів (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) у широкому інтервалі концентрацій, при температурі 5 – 35°C. Запропоновано ряд емпіричних рівнянь для досліджуваних залежностей. Модифіковане кубічне рівняння (МКР): $\kappa = C \cdot c^{3k} + Q \cdot c^{2k} + L \cdot c^k$, де C , Q , L , k емпіричні параметри. Аналогічне рівняння із фіксованим параметром $k = 0.5$. Проаналізовано кореляцію розрахованих параметрів. Зроблено припущення щодо достатності двох параметрів. Розрахований максимум питомої ЕП κ_m і відповідна концентрація c_m . Зроблено припущення, що у нормованих координатах, κ/κ_m від c/c_m , досліджувані системи ізоморфні. Проаналізовано залежності виду $\kappa = A \cdot c^x + B \cdot c^y$ для узагальненої вибірки. Показано, що за достатнього наближення $x = 1$. Розглянуті емпіричні залежності з $y = 5/4$ та $y = 4/3$. Показано, що вони дають зіванні результати з МКР. Запропонований підхід протестований на даних ЕП водних розчинів низки солей. Розглянуто аналогічні двопараметричні $\kappa(\kappa_m, c_m; c)$ рівняння інших авторів. Проаналізовано також температурну залежність функцій від κ_m і c_m . Запропонована залежність питомої ЕП від температури і концентрації $\kappa = (A_{25} + a \cdot \theta) \cdot c - (B_{25} + b \cdot \theta) \cdot c^{5/4}$, де θ – нормована температура, а A_{25} , a , B_{25} , b емпіричні параметри. Запропоновано узагальнене рівняння молярної ЕП концентрованих розчинів електролітів: $\Lambda(\Lambda^*, \Lambda_m, c_m; c)$, де Λ^* – ефективна гранична молярна ЕП, а Λ_m молярна ЕП при $c = c_m$. Виявлено, що Λ^* і Λ_m лінійно залежать від температури. Знайдено, що середнє значення показника ступеня близьке до 1/3, що зближує узагальнене рівняння молярної ЕП з квазірешітковою моделлю розчинів електролітів.

Ключові слова: питома електрична провідність, молярна електрична провідність, розчини електролітів, сульфати двовалентних металів, емпіричне рівняння.

ЕТИЧНІ НОРМИ ПУБЛІКАЦІЇ НАУКОВИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ТА ЇХ ПОРУШЕННЯ.

Редакційна колегія робить все можливе для дотримання етичних норм, прийнятих міжнародним науковим товариством, і для запобігання будь-яких порушень цих норм. Така політика є важливою умовою плідної участі журналу в розвитку цілісної системи знань в галузі хімії та суміжних галузях. Діяльність редакційної колегії значною мірою спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (Committee of Publication Ethics), а також на цінний досвід міжнародних журналів та видавництв. Подання статті на розгляд означає, що вона містить отримані авторами нові нетривіальні наукові результати, які раніше не були опубліковані. Кожну статтю рецензують щонайменше два експерти, які мають усі можливості вільно висловити мотивовані критичні зауваження щодо рівня та ясності представлення матеріалу, його відповідності профілю журналу, новизни та достовірності результатів. Рекомендації рецензентів є основою для прийняття остаточного рішення щодо публікації статті. Якщо статтю прийнято, вона розміщується у відкритому доступі; авторські права зберігаються за авторами. За наявності будь-яких конфліктів інтересів (фінансових, академічних, персональних та інших), учасники процесу рецензування мають сповістити редакційну колегію про це. Всі питання, пов'язані з можливим плагіатом або фальсифікацією результатів ретельно обговорюються редакційною колегією, рівно як спори щодо авторства та доцільність роздроблення результатів на невеличкі статті. Доведені плагіат чи фальсифікація результатів є підставами для безумовного відхилення статті.

STATEMENT ON THE PUBLICATION ETHICS AND MALPRACTICE. The Editorial Board has been doing its best to keep the ethical standards adopted by the world scientific community and to prevent the publication malpractice of any kind. This policy is considered to be an imperative condition for the fruitful contribution of the journal in the development of the modern network of knowledge in chemistry and boundary fields. The activity of the Editorial Board in this respect is based, in particular, on the recommendations of the Committee of Publication Ethics and valuable practice of world-leading journals and publishers. The submission of a manuscript implies that it contains new significant scientific results obtained by authors that where never published before. Each paper is peer reviewed by at least two independent experts who are completely free to express their motivated critical comments on the level of the research, its novelty, reliability, readability and relevance to the journal scope. These comments are the background for the final decision about the paper. Once the manuscript is accepted, it becomes the open-access paper, and the copyright remains with authors. All participants of the review process are strongly asked to disclose conflicts of interest of any kind (financial, academic, personal, etc.). Any indication of plagiarism or fraudulent research receives extremely serious attention from the side of the Editorial Board, as well as authorship disputes and groundless subdivision of the results into several small papers. Confirmed plagiarism or fraudulent research entail the categorical rejection of the manuscript.

ЭТИЧЕСКИЕ НОРМЫ ПУБЛИКАЦИИ НАУЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ НАРУШЕНИЯ. Редакционная коллегия делает все возможное для соблюдения этических норм, принятых международным научным сообществом, и для предотвращения любых нарушений этих норм. Такая политика является необходимым условием плодотворного участия журнала в развитии целостной системы знаний в области химии и смежных областях. Эта деятельность редакционной коллегии опирается, в частности, на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (Committee of Publication Ethics), а также на ценный опыт авторитетных международных журналов и издательств. Представление статьи на рассмотрение подразумевает, что она содержит полученные авторами новые нетривиальные научные результаты, которые ранее нигде не публиковались. Каждую статью рецензируют минимум два эксперта, которые имеют все возможности свободно высказать мотивированные критические замечания относительно уровня и ясности изложения представленного материала, его соответствия профилю журнала, новизны и достоверности результатов. Рекомендации рецензентов являются основанием для принятия окончательного решения о публикации статьи. Статья, в случае принятия к опубликованию, размещается в открытом доступе; авторские права сохраняются за авторами. При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных и т.д.) участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Любые спорные вопросы, связанные с возможным плагіатом или фальсификацией результатов, внимательно рассматриваются редакционной коллегией, равно как споры об авторстве и целесообразность дробления результатов на небольшие статьи. В случае подтверждения плагіата или фальсификации результатов статья безоговорочно отклоняется.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ. Журнал публікує статті російською, англійською та українською мовами. До публікації приймаються: огляди (за погодженням з редколлегією); оригінальні статті, обсяг 6-10 журнальних сторінок; короткі повідомлення, обсяг до 3 журнальних сторінок. Крім звичайного списку літератури, в статті обов'язково повинен бути другий список, всі посилання якого дані латиницею. Правила підготовки цього списку наведені в розділі «Транслітерація» на сайті журналу. Обидва списки повинні бути повністю ідентичні. При рецензуванні статей один з критеріїв - наявність посилань на публікації останніх років. Стаття обов'язково повинна містити резюме російською, українською та англійською мовами. У всіх трьох необхідно вказати назву статті, прізвища авторів і ключові слова. Орієнтовний обсяг резюме - 1800 знаків (без урахування заголовку і ключових слів). Редакція приймає електронний (MS Word) і два роздрукованих (для харків'ян) тексту рукопису. Адреси вказані в розділі «Контакти» на сайті журналу. Супровідний лист до статті, виправленої відповідно до зауважень рецензента, повинен містити відповіді на всі зауваження. Подається електронний і один роздрукований (для харків'ян) варіант. Рукописи, які пройшли рецензування, прийняті до публікації і оформлені відповідно до правил для авторів, приймаються у форматі doc (не docx) електронною поштою (chembull@karazin.ua). Роздрукований варіант не потрібен. Докладніша інформація розміщена на сайті журналу <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

INFORMATION FOR AUTHORS. Papers in Ukrainian, Russian and English are published. These may be invited papers; review papers (require preliminary agreement with Editors); regular papers; brief communications. In preparing the manuscript it is mandatory to keep the statement on the publication ethics and malpractice, which can be found on the web-site and in each issue. The article should contain summaries in English, Russian, and Ukrainian. In all three it is necessary to indicate the title of the article, the names of the authors and the keywords. The approximate volume of summary is 1800 characters (excluding the title and key words). The help in translation is provided by request for foreign authors.. Any style of references is acceptable, but all references within the paper must be given in the same style. In addition, the second, transliterated, list of references is required if at least one original reference is given in Cyrillic. See section "Transliteration" of the web-site for details. Please use papers of previous issues as samples when prepare the manuscript. The MS Word format is used. Standard fonts (Times New Roman, Arial, Symbol) are preferable. Figures and diagrams are required in vector formats. Figure captions are given separately. All figures, tables and equations are numbered. Please use MS Equation Editor or MathType to prepare mathematical equations and ISIS Draw to prepare chemical formulas and equations. The decimal point (not coma) is accepted in the journal. Please avoid any kind of formatting when prepare the manuscript. Manuscripts may be submitted to the Editor-in-Chief via e-mail chembull@karazin.ua. For more detailed information see the journal web-site <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ. Журнал публикует статьи на русском, английском и украинском языках. К публикации принимаются: обзоры (по согласованию с редколлегией); оригинальные статьи, объем 6-10 журнальных страниц; краткие сообщения, объем до 3 журнальных страниц. Помимо обычного списка литературы, в статье обязательно должен быть второй список, все ссылки которого даны латиницей. Правила подготовки этого списка приведены в разделе «Транслитерация» на сайте журнала. Оба списка должны быть полностью идентичны. При рецензировании статей один из критериев - наличие ссылок на публикации последних лет. Статья обязательно должна содержать резюме на русском, украинском и английском языках. Во всех трех необходимо указать название статьи, фамилии авторов и ключевые слова. Ориентировочный объем резюме - 1800 знаков (без учета заголовка и ключевых слов). Редакция принимает электронный (MS Word) и два распечатанных (для харьковчан) текста рукописи. Адреса указаны в разделе «Контакты» на сайте журнала. Сопроводительное письмо к статье, исправленной в соответствии с замечаниями рецензента, должно содержать ответы на все замечания. Подается электронный и один распечатанный (для харьковчан) вариант. Прошедшие рецензирование и принятые к публикации рукописи, оформленные в соответствии с правилами для авторов, принимаются в формате doc (не docx) по электронной почте (chembull@karazin.ua). Распечатанный вариант не требуется. Более подробная информация размещена на сайте журнала <http://chembull.univer.kharkov.ua>.

Наукове видання

Вісник
Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна

Серія «Хімія»
Вип. 36 (59)
Збірник наукових праць
Українською, російською та англійською мовами.

Технічний редактор:
Д.О. Анохін

Підписано до друку «30» червня 2021. Формат 60x84/8.
Ум.-друк. арк. 8,3 Обл.-вид. арк. 9,7.
Тираж 100 пр. Ціна договірна.

61022, Харків, майдан Свободи, 4
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,
Видавництво Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Тел.: 705-24-32

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09