

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 1

Том 89 / Vol. 89

2023

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Г. В. Мась, О. В. Хоменко, І. В. Лісовський, В. Г. Хоменко, С. О. Солопан, А. Г. Білоус
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДНИХ
Li-ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛ ЗІ СТРУКТУРАМИ ШПІНЕЛІ ТА ПЕРОВСЬКІТУ 3

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Н. В. Роїк, Л. О. Белякова
ВПОРЯДКОВАНІ МЕЗОПОРИСТІ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМИ З ХІМІЧНО ІММОБІЛІЗОВАНИМ
β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ДЛЯ СОРБЦІЇ СОЛЕЙ ЖОВЧНИХ КИСЛОТ 18

Ю. С. Японцева, Т. В. Мальцева, В. С. Кублановський
ПОРІВНЯННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ CoW ТА CoMo, ОСАДЖЕНИХ ІЗ ЛУЖНОГО
ЦИТРАТНОГО ТА ЦИТРАТНО-ПРОФОСФАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТІВ 34

Л. Я. Штейнберг
КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ І КРЕМНІЮ У СИНТЕЗІ АНІЛІДІВ
ОКСИНАФТОЙНИХ КИСЛОТ 46

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

А. О. Яволовський, А. С. Давтян, Л. В. Гришук, С. М. Плужник-Гладир,
І. М. Ракіпов, Ю. Е. Іванов, Д. Г. Чіхичін, Г. Л. Камалов
АМІНУВАННЯ ПОХІДНИХ 2-(2-ОКСО-2-АРІЛЕТИЛТІО)-ПІРИМІДИН-4(3Н)-ОНІВ
ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ СУЛЬФОНАТНОГО МЕТОДУ 60

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

H.V. Mas, O.V. Khomenko, I.V. Lisovskyi, V.G. Khomenko, S.O. Solopan, A.G. Belous

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OXIDE
Li-CONDUCTIVE MATERIALS WITH SPINEL AND PEROSKITE STRUCTURES 3

PHISICAL CHEMISTRY

N.V. Roik, L.O. Belyakova

PERIODIC MESOPOROUS ORGANOSILICAS WITH CHEMICALLY IMMOBILIZED
 β -CYCLODEXTRIN MOIETIES FOR BILE SALTS SORPTION.. 18

Yu. S. Yapontseva, T. V. Maltseva, V. S. Kublanovsky

COMPARISON OF THE PROPERTIES OF CoW AND CoMo ALLOYS DEPOSITED BOTH FROM
ALKALINE CITRATE AND CITRATE-PYROPHOSPHATE ELECTROLYTES. 34

L. Ya. Shteinberg

CATALYSIS BY PHOSPHORUS AND SILICON COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS
OF OXYNAPHTHOIC ACID ANILIDES 46

ORGANIC CHEMISTRY

A. A. Yavolovskii, A. S. Davtian, L. V. Grishchuk, S. M. Pluzhnik-Gladyr,

I. M. Rakipov, Yu. E. Ivanov, D. G. Chikhichin, G. L. Kamalov

AMINATION OF 2-(2-OXO-2-ARYLETHYLTHIO)-PYRIMIDIN-4(3H)-ONE DERIVATIVES
USING THE SULFONATE METHOD 60

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДНИХ Li-ПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛ ЗІ СТРУКТУРАМИ ШПІНЕЛІ ТА ПЕРОВСЬКІТУ

Г. В. Мась^{1,3}, О. В. Хоменко^{2,3}, І. В. Лісовський^{3 *},
В. Г. Хоменко², С. О. Солопан³, А. Г. Білоус³

¹Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського,
просп. Берестейський, 37, Київ 03056, Україна

²Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ 01011, Україна

³Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

*e-mail: i-lisovskii@i.ua

У роботі проведено синтез та електрохімічні дослідження перспективних анодних матеріалів зі структурою перовськіту хімічного складу $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0.35$ та 0.5). Порівняно з матеріалом складу $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зі структурою шаруватої шпінелі, $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ продемонстрував нижче значення робочого потенціалу, що дозволить досягти вищих значень робочої напруги на акумуляторі при використанні тих самих катодних матеріалів, та вищу розрядну ємність, що дозволить підвищити питомі потужність та енергію акумулятора. Одержані результати є підставою для подальших досліджень у цьому напрямку, спрямованих на оптимізацію методу та умов синтезу з метою досягнення якомога вищих електрохімічних характеристик.

Ключові слова: ЛПА, анодний матеріал, літій-провідні перовськіти.

ВСТУП. Літій-іонні акумулятори (ЛПА) широко використовують у портативних електронних пристроях, засобах зв'язку, електромобілях і стаціонарних системах зберігання енергії [1–5]. Це пов'язано з великою кількістю переваг ЛПА, а саме високою густиною енергії, високою ємністю і тривалим терміном експлуатації [6].

Одним із ключових компонентів акумулятора є анод. Задля забезпечення високих характеристик ЛПА анодний матеріал повинен мати високу ємність, високі іонну та електронну провідності та низьку вартість [7]. У літій-іонних акумуляторах зазвичай використовують анодні матеріали на основі графіту. Однак щільна пасиваційна

плівка з органічних і неорганічних сполук, що утворюються на поверхні частинок графіту в результаті його взаємодії з електролітом, і значні зміни об'єму під час інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію суттєво обмежують характеристики ЛІА та кількість заряд-розрядних циклів. Крім цього, анодам на основі графіту також притаманні великі втрати енергії та стрімке погіршення характеристик за високих швидкостей заряду/розряду [8–10]. Окрім вуглецевих матеріалів як анодний матеріал для літій-іонних акумуляторів широко використовують $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) зі структурою шпінелі через його високу стабільність при інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію та незначну зміну об'єму в процесі експлуатації (близько 0,1%). Проте $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ має низьку теоретичну питому ємність (175 мАгод/г), а його характеристики за високої швидкості заряду/розряду значно погіршуються через низьку електронну провідність (10^{-13} – 10^{-9} См/см) і низьку швидкість дифузії іонів літію (1.6×10^{-11} см²/См) [11, 12]. Для подолання цих недоліків та подальшого покращення характеристик акумуляторів було розроблено безліч підходів: модифікація поверхні $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ оксидами [13, 14], металами [15–17], вуглецевими матеріалами [18–21], а також легування структури LTO катіонами перехідних, постперехідних та рідкісноземельних металів [22–25] або аніонами F [26] і Br [27]. Однак всі ці підходи призведуть до суттєвого збільшення вартості виробництва.

Таким чином, пошук анодних матеріалів із високими ємністю та швидкісними характеристиками, а також малою зміною об'єму при інтеркаляції/деінтеркаляції літію залишається актуальним завданням.

Варто зазначити, що максимальна вихідна потужність і мінімальний час заряду акумулятора залежать як від іонної, так і від електронної провідностей [28, 29]. Фундаментальним обмеженням швидкості роботи акумулятора при заряді і розряді зазвичай є дифузія іонів всередині частинок активного матеріалу [30]. Одним із ефективних способів, що може зменшити довжину шляхів дифузії іонів літію та забезпечити збільшення площі контакту між електродом та електролітом, є зменшення розміру частинок анодного матеріалу [31–33]. Крім цього, альтернативним шляхом може бути використання матеріалів, що мають інтеркаляційну псевдоємнісну поведінку накопичення заряду, яка виникає за рахунок інтеркаляції іонів у тунелі або шари активних матеріалів без кристалографічного фазового переходу [34–37]. Особливістю інтеркаляційної псевдоємної реакції є швидкі процеси інтеркаляції/деінтеркаляції носіїв заряду, що дозволить водночас досягти високої ємності та швидкого заряду акумулятора. $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ добре відомий як суперіонний провідник із високою іонною провідністю $\sigma \approx 10^{-3}$ См/см за кімнатної температури [38]. Він кристалізується в структурі типу перовського, що складається з каркасу октаєдрів TiO_6 , стабілізованого атомами La, і має велику кількість вакантних місць у незайнятих позиціях $18d$ і $6a$, які можуть брати участь у накопиченні та дифузії іонів літію [39]. Крім цього, для $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ є характерним електронний перехід від діелектрика до металу за високих рівнів інтеркаляції літію, що відповідає потенціалам нижче 1,5 В відносно Li^+/Li [39]. Вищезазначені переваги роблять $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ перспективним кандидатом

на роль анодного матеріалу для ЛІА високої потужності.

Тому метою цієї роботи було дослідження електрохімічних характеристик анодних матеріалів складу $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0.35$ та 0.5) зі структурою перовськіту і порівняння їх з електрохімічними характеристиками $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зі структурою шаруватої шпінелі.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Наночастинки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) та $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ (LLTO), з яких надалі було виготовлено аноди лабораторних напівелементів, було синтезовано золь-гель-методом. Як вихідні реагенти для синтезів використовували карбонат літію Li_2CO_3 (х.ч.), дیاцетилацетонатдіізопропілат (IV) титану $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ (~75% в ізопропанолі) (ос.ч.), водний розчин нітрату лантану $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (ч.д.а.), 65%-ву азотну кислоту HNO_3 (ос.ч.), 25%-й водний розчин аміаку NH_4OH (х.ч.), лимонну кислоту (х.ч.) та етиленгліколь (х.ч.). Схему синтезу представлено на рис. 1. Стехіометричну кількість карбонату літію розчиняли в 5 мл азотної кислоти. До розчину додавали відповідні кількості лимонної кислоти та етиленгліколю і нагрівали суміш за 120°C при постійному перемішуванні. У випадку синтезу LLTO до розчину літію одразу додавали стехіометричний об'єм розчину нітрату лантану. Діацетилацетонатдіізопропілат (IV) титану приливали після випарювання розчину впродовж 8 годин, щоб уникнути його гідролізу. Через годину після додавання розчину титану додавали водний розчин аміаку для досягнення $\text{pH}=10$. Синтез продовжували 10 годин за температури 135°C до формування гелю. Прекурсори LTO та LLTO було одержано після піролізу гелів за температури $350\text{--}450^\circ\text{C}$. Для формування

кристалічних структур частинок проводили термооброблення продуктів піролізу за температури 850°C впродовж 1 години та за 900°C впродовж 6 годин для LTO та LLTO відповідно.

Надалі із одержаних наночастинок було виготовлено електроди для лабораторних літєвих напівелементів. Для цього наночастинки анодних матеріалів змішували з розчином ПВДФ (полівініліденфторид) у N-метил-піролідоні, сажею та графітом за співвідношення 85: 7: 4: 4 мас%. Отриману суспензію наносили на мідний струмовий колектор товщиною 17 мкм за допомогою аплікатора Doctor Blade. Для видалення органічного розчинника колектор із нанесеною масою спочатку нагрівали впродовж 30 хв. за температури 100°C . Електродну масу вирівнювали та ущільнювали шляхом прокатки через вальці. Електроди було виготовлено за допомогою просічки у вигляді дисків діаметром 16 мм. Виготовлені електроди сушили за температури 120°C впродовж 12 год. Як протиелектрод в усіх напівелементах було використано металевий літій. Лабораторні напівелементи було побудовано з використанням корпусних деталей первинних елементів монетної конструкції CR 2016. Між електродами поміщали просочений рідким електролітом (1 М розчином LiPF_6 у суміші розчинників – етиленкарбонат / диметилкарбонат / диетиленкарбонат у співвідношенні 1 : 1 : 1) сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлювали шляхом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі «ДРОН-4-07» ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) в інтервалі $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ із кроком знімання $0,02^\circ$ та експозицією 10 с.

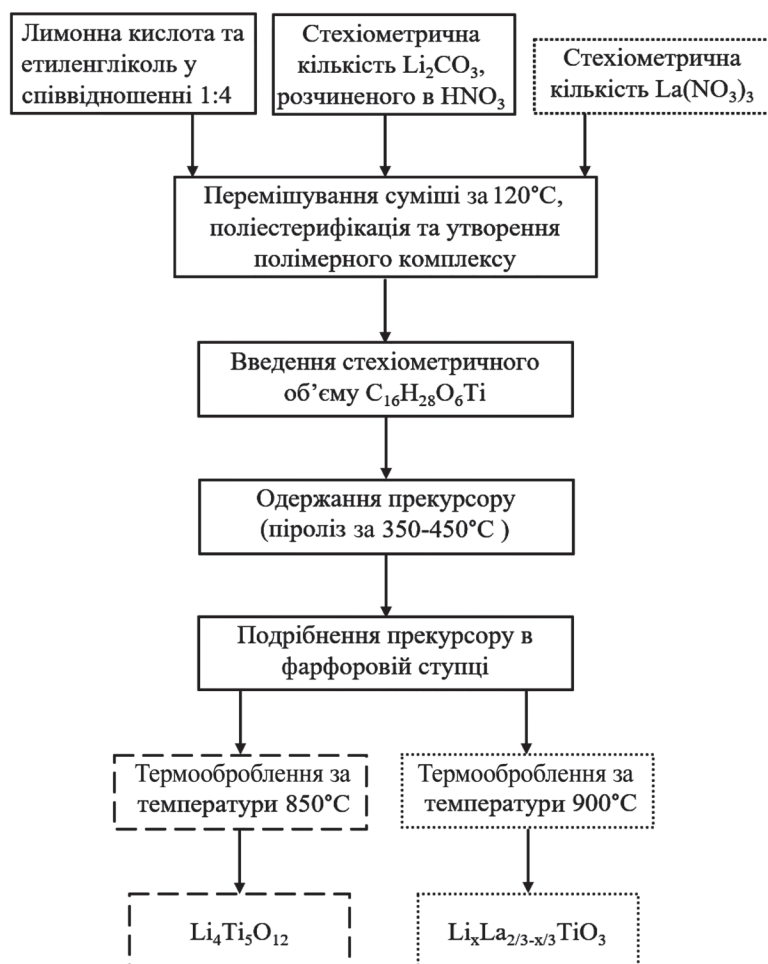


Рис. 1. Схема синтезу анодних матеріалів зі структурами шпінелі та перовськиту золь-гель-методом (суцільним контуром виділені спільні для всіх синтезів етапи; штриховим – етапи, присутні лише під час синтезу $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, пунктиром – $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$)

Fig. 1. Scheme of the synthesis of anode materials with spinel and perovskite structures by the sol-gel method (the solid line indicates the stages common to all syntheses; the dashed line shows the stages present only during the synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; the dotted line – $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$).

Визначення розмірів та морфологію синтезованих наночастинок проводили за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 (фірма JEOL, Японія).

Вимірювання заряду/розряду лабораторних напівелементів проводили за допомогою багатоканальних потенціоста-

тів ARBIN (MITS Pro Software MSTAT 32, Arbin Corporation, USA) і VMP3 (Bio-Logic-Science Instruments, Франція). Для встановлення повторюваності одержаних результатів було досліджено серії з 3-х комірок з однаковим складом електродного матеріалу.

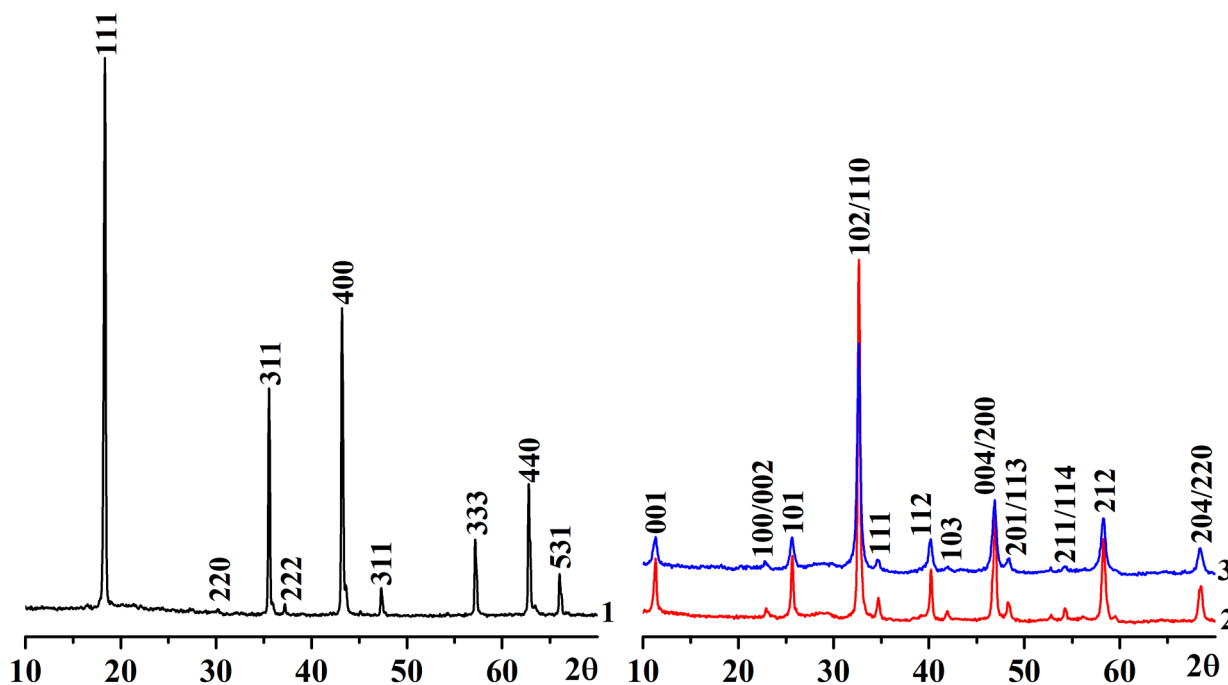


Рис. 2. Результати РФА досліджуваних матеріалів: 1 – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 2 – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$
 Fig. 2. XRD patterns of the studied materials: 1 – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 2 – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$.

На рис. 2 показано результати рентгенофазового аналізу зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, одержаних золь-гель-методом. Як видно з рисунку, всі дифракційні піки зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (дифрактограма 1) відповідають структурі кубічної шпінелі з просторовою групою Fd-3m , тоді як усі піки $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (дифрактограма 2) і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (дифрактограма 3) – тетрагональній симетрії з просторовою групою P4/mmm (JCPDS #87-0935). За допомогою програмного забезпечення Origin Pro 9.0 із використанням одержаних рентгенограм було проведено визначення ступеня кристалічності одержаних зразків за методикою, описаною в роботі [41]. Проведені розрахунки показали, що ступені кристалічності одержаних зразків становлять

79,05, 83,00 та 82,80% для зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ відповідно та свідчать про високий ступінь впорядкованості кристалічної структури.

На рис. 3 наведено результати TEM-мікроскопічних досліджень зразків $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, одержаних золь-гель-методом після термооброблення за температури 850 та 900 °C. Представлені мікрофотографії (рис. 3) вказують на те, що всі зразки є кристалічними, однак на мікрофотографіях спостерігається значна агломерація наночастинок між собою, що пов'язано з високою температурою їхнього термооброблення; при цьому середні розміри частинок становлять ~ 200 нм для зразка LTO та знаходяться в межах 70–120 нм для зразків LLTO.

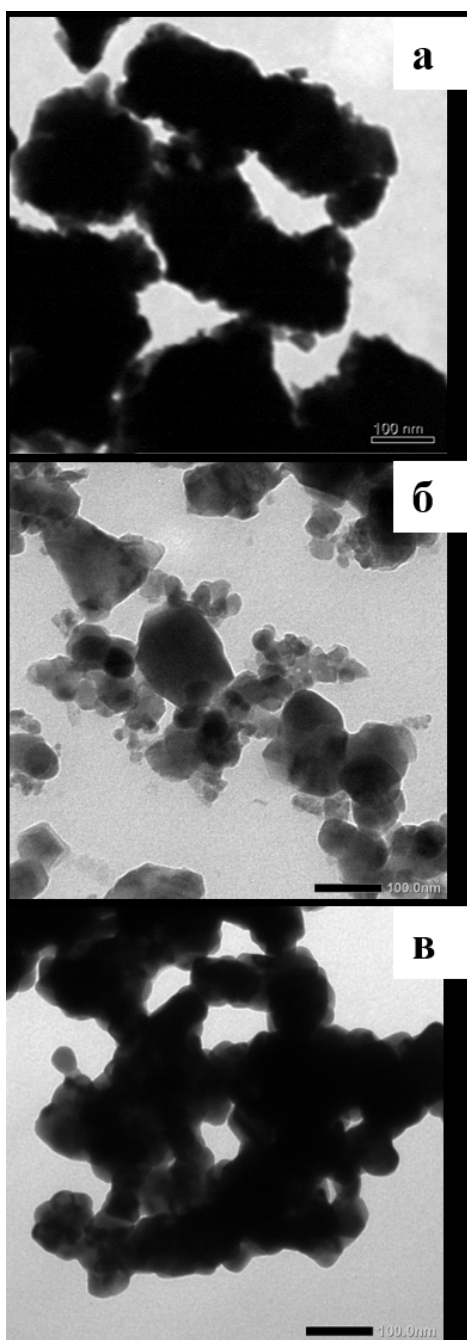


Рис. 3. ТЕМ-мікрофотографії досліджуваних матеріалів: а – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; б – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; в – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$

Fig. 3. TEM images of the studied materials: а – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; б – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; в – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Криві заряду/розряду напівелементів, побудованих на основі LTO та LLTO, в діапазонах напруг 1.0–2.5 В та 0.0–3.0 В відносно Li/Li^+ відповідно за густини струму 20 мА/г показано на рис. 4. З рисунку видно, що початкові розрядні ємності досліджуваних зразків, одержаних золь-гель-методом, є наступними: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – 132,33 мАгод/г, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ – 87,88 мАгод/г, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 167,98 мАгод/г. Незворотна втрата ємності на першому циклі для електродів, виготовлених із досліджуваних матеріалів, становить 1,51%, 2,99% та 2,37% для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ та $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ відповідно. Як видно з розрахунків, ефективність обох зразків LLTO дещо поступається аналогічному значенню для LTO, однак, оскільки це значення не перевищує незворотну втрату ємності для графітових електродів [42], розроблення повної електрохімічної системи на основі анодів із LLTO залишається можливим. Варто зазначити, що розрядна ємність зразка LTO є значно нижчою, ніж теоретична ємність цього матеріалу (~175 мАгод/г). Згідно аналізу літературних даних, електрохімічні характеристики LTO, одержаного золь-гель-методом, значною мірою залежать від комплексоутворювачів, які використовують у процесі синтезу. Автори роботи [43] показали, що комплексоутворюючий агент має значний вплив на розмір, форму, морфологію частинок та ступінь їхньої агломерації, і таким чином значною мірою впливає на електрохімічні властивості продуктів. Найвищі електрохімічні характеристики авторам роботи [43] вдалося досягти при використанні триетаноламіну як комплексоутворюючого агента. У зазначеній роботі автори цілеспрямовано використовували лимонну кислоту як

комплексоутворюючий агент під час синтезу всіх досліджуваних матеріалів задля коректного порівняння їхніх електрохімічних характеристик. Можна припустити, що в процесі синтезу LLTO комплексоутворювач також буде значною мірою впливати на розмір, форму, морфологію частинок та ступінь їхньої агломерації і, як наслідок, на електрохімічні характеристики анодного матеріалу. Таким чином надалі вдасться підвищити рівень характеристик LLTO як анодного матеріалу шляхом оптимізації вихідних реагентів, комплексоутворювача та умов синтезу. Порівняно із заряд/розрядними кривими шпінелі $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 4, крива 1), обидва зразки LLTO (рис. 4, криві 2 та 3) характеризуються нижчим робочим потенціалом, порівняно з LTO, що дозволить збільшити напруги акумулятора на 1,2 В при використанні тих самих катодних матеріалів.

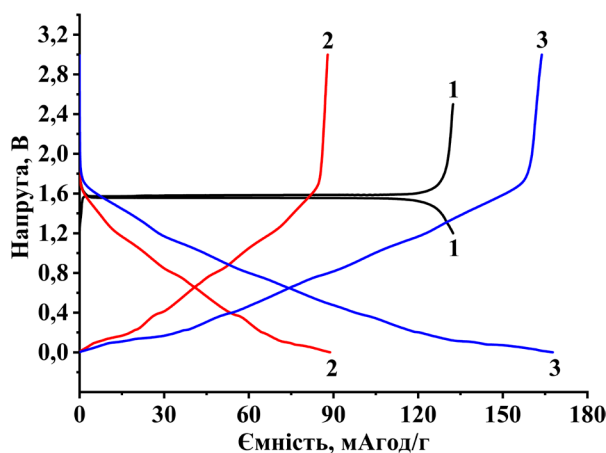


Рис. 4. Заряд/розрядні криві перших циклів лабораторних напівелементів на основі досліджуваних матеріалів: 1 – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

2 – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$

Fig. 4. Initial charge/discharge curves of laboratory half-cells based on the studied materials: 1 – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 2 – $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$; 3 – $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Проте розрядна ємність $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ перевищує розрядну ємність $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3 \sim$ у 1,5 рази. Оскільки перовскітна структура складається з октаєдрів TiO_6 , то внутрішній простір між якими можуть займати як іони Li^+ , так і La^{3+} , а іонна провідність матеріалів типу $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ значною мірою залежить від співвідношення та впорядкованості катіонів Li^+ та La^{3+} у кристалічній структурі. У випадку знаходження в цьому положенні атома Li, «вікно» між атомами кисню здатне брати участь у дифузії іонів Li^+ , тоді як при знаходженні в цьому положенні атома La дифузія іонів літію через «вікно» неможлива [44]. Це пояснює нижчу ємність матеріалу $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ порівняно з $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, оскільки при зменшенні концентрації лантану збільшується кількість положень, в які здатні інтеркалювати атоми Li.

На рис. 5 наведено залежність питомої ємності від густини струму заряду/розряду для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, одержаних золь-гель-методом. Для розрахунку струмового навантаження було використано значення C, яке відповідає фактичному розряду напівелементу за 1 годину. Як видно з рисунку, ємність усіх досліджуваних матеріалів зменшується зі збільшенням густини струму. Варто зазначити, що зразок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, виготовлений золь-гель-методом, характеризується найбільшим падінням ємності. Водночас обидва зразки LLTO хоч і демонструють певне зниження ємності за високих густин струму, проте володіють значно кращими швидкісними характеристиками, ніж $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Найменшим падінням ємності при збільшенні густини струму серед досліджених зразків характеризується $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, що свідчить про значно кращі швидкісні

характеристики зразка LLTO з високим вмістом літію, порівняно зі зразком із низьким вмістом літію.

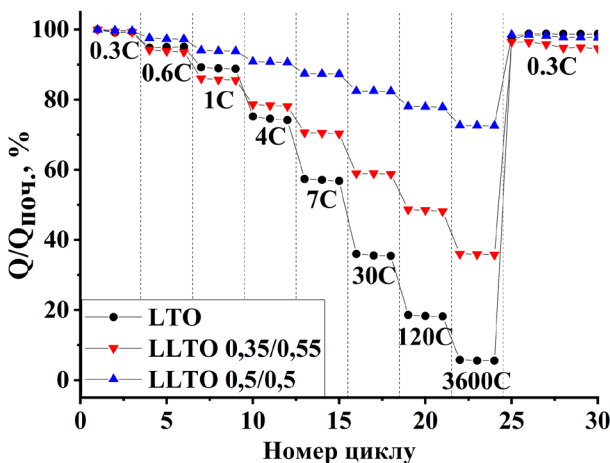


Рис. 5. Зміна питомої ємності лабораторних напівелементів на основі досліджуваних матеріалів за різних густин струму

Fig. 5 The specific capacity of laboratory half-cells based on the studied materials at the different current densities.

Зменшення ємності матеріалу при збільшенні струмового навантаження пов'язане як з його іонною, так і з електронною провідностями. Електронна провідність обох досліджених матеріалів перовськітної структури становить $\sim 10^{-8}$ См/см [45]. Однак характер іонної провідності може значно відрізнятися. Як вже зазначалося раніше, іонна провідність LLTO значною мірою залежить від розподілу катіонів Li^+ та La^{3+} між октаедрами TiO_6 . Оскільки в кристалічній структурі літій-провідних перовськітів спостерігається чергування збагачених та збіднених лантаном шарів [46], збільшення концентрації літію і, як наслідок, збільшення кількості вакансій, то це призводить не лише до збільшення кількості іон-провідних каналів, а й до їхнього більш рівномір-

ного розподілу в кристалічній структурі LLTO. Згідно аналізу літературних даних, у матеріалах із низьким вмістом літію проявляється двовимірна дифузія іонів літію, тоді як у матеріалах із високим вмістом літію дифузія іонів Li^+ відбувається у трьох напрямках [47]. Це пояснює значно кращі швидкісні характеристики матеріалу хімічного складу $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. Всі вищезазначені переваги роблять $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ перспективним матеріалом для подальших досліджень.

ВИСНОВКИ. У роботі проведено порівняння електрохімічних характеристик двох типів анодних матеріалів, а саме $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, зі структурою шпінелі та $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ і $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту. Показано, що серед досліджених матеріалів $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ характеризується найвищою початковою розрядною ємністю (167,98 мАгод/г) та має найкращі швидкісні характеристики. Також варто зазначити, що завдяки значно нижчому робочому потенціалу, порівняно з LTO (0,6 В проти 1,6 В), використання літій-провідних перовськітів як анодних матеріалів дозволить збільшити робочу напругу акумуляторів на 1,2 В при використанні тих самих катодних матеріалів. Одержані результати є підставою для подальших досліджень у цьому напрямку, спрямованих на оптимізацію методу та умов синтезу з метою досягнення якомога вищих електрохімічних характеристик.



Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт «Розроблення нових типів твердотільних літійових акумуляторів високої ємності для забезпечення енергетичної безпеки України» (реєстраційний номер проєкту: 2022.01/0154).

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF OXIDE Li-CONDUCTIVE MATERIALS WITH SPINEL AND PEROSKITE STRUCTURES

H.V. Mas^{1,3}, **O.V. Khomenko**^{2,3},
I.V. Lisovskiy^{3*}, **V.G. Khomenko**²,
S.O. Solopan³, **A.G. Belous**³

¹Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
 37 Beresteysky Avenue, 03056 Kyiv, Ukraine;

²V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine,
 32/34 Acad. Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine;

³Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD),
 2 Nemyrovycha-Danchenka Street, 01011 Kyiv, Ukraine

* e-mail: i-lisovskii@i.ua

Lithium-ion batteries (LIBs) are widely used in electronic devices due to their numerous advantages, namely high energy density, high capacity, and long service life. One of the important components of a battery is the anode. In order to ensure high characteristics of LIB, the anode material must have high capacity, high ionic and electronic conductivities, and low cost. However, commonly used anode materials in lithium-ion batteries have a number of disadvantages. For example, a graphite-based anode is characterized by significant changes in volume during intercalation/deintercalation of lithium ions, high energy losses, and rapid deterioration of characteristics at high discharge/charge rates; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ have a low theoretical specific capacity, low electronic conductivity and low diffusion rate of lithium ions.

Thus, the search for anode materials with high capacity and capability rate, as well as small volume change during lithium intercalation/deintercalation, remains an urgent task. A promising way may be the use of materials with intercalation pseudocapacitive behavior of charge accumulation, which occurs due to the intercalation of ions in tunnels or layers of active materials without a crystallographic phase transition. $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ is well known as a superionic conductor with a high ionic conductivity $\sigma \approx 10^{-3}$ S/cm at room temperature. It crystallizes in a perovskite-type structure that consists of a framework of TiO_6 octahedra stabilized by La atoms, and has numerous vacancies in the unoccupied positions 18d and 6a, that could participate in the storage and motion of Li ions.

Electrochemical characteristics of $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0.35$ and 0.5) anode materials with a perovskite structure were investigated and compared with the electrochemical characteristics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with a layered spinel structure.

Key words: LIBs, anode materials, Li-conductive perovskite.

ЛІТЕРАТУРА

1. Smith K., Wang C.-Y. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles. *J. Power Sources*. 2006. **160** (1). P. 662–673.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.038>
2. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*. 2008. **451** (7179). P. 652–657.
<https://doi.org/10.1038/451652a>
3. Samaras C., Meisterling K. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions from plug-in hybrid vehicles: implications for policy.

- Environ. Sci. Technol.* 2008, **42** (9). P. 3170–3176. <https://doi.org/10.1021/es702178s>
4. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.*, 2010. **22** (3). P. 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
 5. Wu H. M., Belharouak I., Abouimrane A., Sun Y.-K., Amine K. Surface modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2010. **195** (9). P. 2909–2913. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.029>
 6. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. today*, 2015. **18** (5). P. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
 7. Fu R., Zhou X., Fan H., Blaisdell D., Jagdale A., Zhang X., Xiong R. Comparison of lithium-ion anode materials using an experimentally verified physics-based electrochemical model. *Energies*, 2017. **10** (12). P. 2174. <https://doi.org/10.3390/en10122174>
 8. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 1998. **10** (10). P. 725–763. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z)
 9. Dell R. M. Batteries: fifty years of materials development. *Solid State Ionics*, 2000. **134** (1–2). P. 139–158. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00722-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00722-0)
 10. Aurbach D., Zinigrad E., Cohen Y., Teller H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid state ionics*, 2002. **148** (3–4). P. 405–416. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00080-2)
 11. Rho Y. H., Kanamura K. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol–gel method. *J. Solid State Chem.*, 2004. **177** (6). P. 2094–2100. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.02.018>
 12. Ouyang C. Y., Zhong Z. Y., Lei M. S. Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Electrochem. commun.*, 2007. **9** (5). P. 1107–1112. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.013>
 13. Huang S., Wen Z., Zhu X., Yang X. Research on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Cu}_x\text{O}$ Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2005. **152** (7). P. A1301. <https://doi.org/10.1149/1.1922889>
 14. Wang Y.-Y., Hao Y.-J., Lai Q.-Y., Lu J.-Z., Chen Y.-D., Ji X.-Y. A new composite material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-SnO}_2$ for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel)*, 2008. **14** P. 85–88. <https://doi.org/10.1007/s11581-007-0156-1>
 15. Sivashanmugam A., Gopukumar S., Thirunakaran R., Nithya C., Prema S. Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Sn}$ nano-composites as anode material for lithium ion batteries. *Mater. Res. Bull.*, 2011. **46** (4). P. 492–500. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.01.007>
 16. Li C. C., Li Q. H., Chen L. B., Wang T. H. A facile titanium glycolate precursor route to mesoporous $\text{Au}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spheres for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012. **4** (3). P. 1233–1238. <https://doi.org/10.1021/am2018145>
 17. Liu Z., Zhang N., Wang Z., Sun K. Highly dispersed Ag nanoparticles (< 10 nm) deposited on nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ demonstrating high-rate charge/discharge capability for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2012. **205**. P. 479–482. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.068>
 18. Wang Y., Liu H., Wang K., Eiji H., Wang Y., Zhou H. Synthesis and electrochemical performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with double surface modification of Ti (III) and carbon. *J. Mater. Chem.*, 2009. **19** (37). P. 6789–6795. <https://doi.org/10.1039/B908025B>
 19. Jung H.-G., Kim J., Scrosati B., Sun Y.-K. Micron-sized, carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high power anode material for advanced lithium batteries. *J. Power Sources*, 2011. **196** (18). P. 7763–7766.

- <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.019>
20. Cheng L., Yan J., Zhu G.-N., Luo J.-Y., Wang C.-X., Xia Y.-Y. General synthesis of carbon-coated nanostructure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation. *J. Mater. Chem.*, 2010. **20** (3). P. 595–602. <https://doi.org/10.1039/B914604K>
 21. Belharouak I., Koenig Jr G. M., Amine K. Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and graphite anodes paired with LiMn_2O_4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications. *J. Power Sources*, 2011. **196** (23). P. 10344–10350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.079>
 22. Kubiak P., Garcia A., Womes M., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Lippens P.-E., Jumas J.-C. Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion: influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe. *J. Power Sources*, 2003. **119** P. 626–630. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00186-1)
 23. Kanamura K., Akutagawa N., Dokko K. Three dimensionally ordered composite solid materials for all solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 2005. **146** (1–2). P. 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.171>
 24. Zhang B., Huang Z.-D., Oh S. W., Kim J.-K. Improved rate capability of carbon coated $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ porous electrodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011. **196** (24). P. 10692–10697. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.114>
 25. Dambournet D., Belharouak I., Ma J., Amine K. Template-assisted synthesis of high packing density $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ for use as anode in 2.7-V lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2011. **196** (5). P. 2871–2874. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.011>
 26. Huang S., Wen Z., Gu Z., Zhu X. Preparation and cycling performance of Al^{3+} and F^- -co-substituted compounds $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$. *Electrochim. Acta*, 2005. **50** (20). P. 4057–4062. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.036>
 27. Qi Y., Huang Y., Jia D., Bao S.-J., Guo Z. P. Preparation and characterization of novel spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} - x\text{Br}_x$ anode materials. *Electrochim. Acta*, 2009. **54** (21). P. 4772–4776. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.010>
 28. Liang Y., Zhao C., Yuan H., Chen Y., Zhang W., Huang J., Yu D., Liu Y., Titirici M., Chueh Y. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, 2019. **1** (1). P. 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
 29. Jian Z., Hu Y., Ji X., Chen W. Nasicon-structured materials for energy storage. *Adv. Mater.*, 2017. **29** (20). P. 1601925. <https://doi.org/10.1002/adma.201601925>
 30. Wang D., Bie X., Fu Q., Dixon D., Bramnik N., Hu Y. S., Fauth F., Wei Y., Ehrenberg H., Chen G., Du, F. Sodium vanadium titanium phosphate electrode for symmetric sodium-ion batteries with high power and long lifespan. *Nature communications*, 2017. **8**(1) P. 15888. <https://doi.org/10.1038/ncomms15888>
 31. Kalbáč M., Zúkalová M., Kavan L. Phase-pure nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for a lithium-ion battery. *J. solid state Electrochem.*, 2003. **8**. P. 2–6. <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0415-7>
 32. Borghols W. J. H., Wagemaker M., Lafont U., Kelder E. M., Mulder F. M. Size effects in the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009. **131** (49). P. 17786–17792. <https://doi.org/10.1021/ja902423e>
 33. Zhang N., Liu Z., Yang T., Liao C., Wang Z., Sun K. Facile preparation of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its high electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. commun.*, 2011. **13** (6). P. 654–656. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.038>
 34. Augustyn V., Come J., Lowe M. A., Kim J. W., Taberna P.-L., Tolbert S. H., Abruña H. D., Simon P., Dunn B. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance. *Nat. Mater.*, 2013. **12** (6). P. 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>

35. Wei Z., Meng X., Yao Y., Liu Q., Wang C., Wei Y., Du F., Chen G. Exploration of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ @ carbon nanocomposite as the high-rate negative electrode for Na-Ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016. **8** (51). P. 35336–35341. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12650>
36. Chen C., Wen Y., Hu X., Ji X., Yan M., Mai L., Hu P., Shan B., Huang Y. Na^+ intercalation pseudocapacitance in graphene-coupled titanium oxide enabling ultra-fast sodium storage and long-term cycling. *Nat. Commun.*, 2015. **6** (1). P. 6929. <https://doi.org/10.1038/ncomms7929>
37. Wang R., Yao M., Niu Z. Smart supercapacitors from materials to devices. *InfoMat*, 2020. **2** (1). P. 113–125. <https://doi.org/10.1002/inf2.12037>
38. Belous A. G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides. *Solid State Ionics*, 1996. **90** (1–4). P. 193–196. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00406-7)
39. Alonso J. A., Sanz J., Santamaría J., León C., Várez A., Fernández-Díaz M. T. On the location of Li^+ cations in the fast Li-cation conductor $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite. *Angew. Chemie*, 2000. **112** (3). P. 633–635. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3757\(20000204\)112:3%3C633::AID-ANGE633%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3757(20000204)112:3%3C633::AID-ANGE633%3E3.0.CO;2-R)
40. Nakayama M., Usui T., Uchimoto Y., Wakihara M., Yamamoto M. Changes in electronic structure upon lithium insertion into the A-site deficient perovskite type oxides (Li , La) TiO_3 . *J. Phys. Chem. B*, 2005. **109** (9). P. 4135–4143. <https://doi.org/10.1021/jp046062j>
41. Lafta, S. H. The relation of crystallite size and Ni^{2+} content to ferromagnetic resonance properties of nano nickel ferrites. *Journal of Magnetism*, 2017. **22** (2). P. 188–195. <https://doi.org/10.4283/JMAG.2017.22.2.188>
42. Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlářiková, M. Irreversible capacity and rate-capability properties of lithium-ion negative electrode based on natural graphite. *Journal of Energy Storage*, 2017. **14**. P. 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.03.017>
43. Hao Y.-J., Lai Q.-Y., Lu J.-Z., Liu D.-Q., Ji X.-Y. Influence of various complex agents on electrochemical property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material. *J. Alloys Compd.*, 2007. **439** (1–2). P. 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.082>
44. Wu J., Chen L., Song T., Zou Z., Gao J., Zhang W., Shi S. A review on structural characteristics, lithium ion diffusion behavior and temperature dependence of conductivity in perovskite-type solid electrolyte $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. *Funct. Mater. Lett.*, 2017. **10** (03). P. 1730002. <https://doi.org/10.1142/S179360471730002X>
45. Inaguma Y., Lique C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.*, 1993. **86** (10). P. 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
46. Okumura T., Ina T., Orikasa Y., Arai H., Uchimoto Y., Ogumi Z. Effect of average and local structures on lithium ion conductivity in $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$. *J. Mater. Chem.*, 2011. **21** (27). P. 10195–10205. <https://doi.org/10.1039/C0JM04372A>
47. Várez A., Ibarra J., Rivera A., León C., Santamaría J., Laguna M. A., Sanjuán M. L., Sanz J. Influence of Quenching Treatments on Structure and Conductivity of the $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ Series. *Chem. Mater.*, 2003. **15** (1). P. 225–232. <https://doi.org/10.1021/cm020172q>

REFERENCES

1. Smith K., Wang C.-Y. Power and Thermal Characterization of a Lithium-Ion Battery Pack for Hybrid-Electric Vehicles. *J. Power Sources*, 2006. **160** (1): 662. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.038>
2. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*, 2008. **451** (7179): 652–657. <https://doi.org/10.1038/451652a>
3. Samaras C., Meisterling K. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions from plug-in hybrid vehicles: implications for policy. *Environ. Sci. Technol.*, 2008. **42** (9): 3170–3176.

- <https://doi.org/10.1021/es702178s>
4. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* 2010. **22** (3): 587–603.
<https://doi.org/10.1021/cm901452z>
 5. Wu H. M., Belharouak I., Abouimrane A., Sun Y.-K., Amine K. Surface modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2010. **195** (9): 2909–2913.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.029>
 6. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today.* 2015. **18** (5): 252–264.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>
 7. Fu R., Zhou X., Fan H., Blaisdell D., Jagadale A., Zhang X., Xiong R. Comparison of lithium-ion anode materials using an experimentally verified physics-based electrochemical model. *Energies.* 2017. **10** (12): 2174.
<https://doi.org/10.3390/en10122174>
 8. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 1998. **10** (10): 725–763 [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10%3C725::AID-ADMA725%3E3.0.CO;2-Z)
 9. Dell R. M. Batteries: fifty years of materials development. *Solid State Ionics.* 2000. **134** (1–2): 139–158.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00722-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00722-0)
 10. Aurbach D., Zinigrad E., Cohen Y., Teller H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid state ionics.* 2002. **148** (3–4): 405–416.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00080-2)
 11. Rho Y. H., Kanamura K. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method. *J. Solid State Chem.* 2004. **177** (6): 2094–2100.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.02.018>
 12. Ouyang C. Y., Zhong Z. Y., Lei M. S. Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Electrochem. commun.* 2007. **9** (5): 1107–1112.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.013>
 13. Huang S., Wen Z., Zhu X., Yang X. Research on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Cu}_x\text{O}$ Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152** (7): A1301.
<https://doi.org/10.1149/1.1922889>
 14. Wang Y.-Y., Hao Y.-J., Lai Q.-Y., Lu J.-Z., Chen Y.-D., Ji X.-Y. A new composite material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{SnO}_2$ for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel).* 2008. **14**: 85–88.
<https://doi.org/10.1007/s11581-007-0156-1>
 15. Sivashanmugam A., Gopukumar S., Thirunakaran R., Nithya C., Prema S. Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Sn}$ nano-composites as anode material for lithium ion batteries. *Mater. Res. Bull.* 2011. **46** (4): 492–500. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.01.007>
 16. Li C. C., Li Q. H., Chen L. B., Wang T. H. A facile titanium glycolate precursor route to mesoporous $\text{Au}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spheres for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. **4** (3): 1233–1238.
<https://doi.org/10.1021/am2018145>
 17. Liu Z., Zhang N., Wang Z., Sun K. Highly dispersed Ag nanoparticles (< 10 nm) deposited on nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ demonstrating high-rate charge/discharge capability for lithium-ion battery. *J. Power Sources.* 2012. **205**: 479–482.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.068>
 18. Wang Y., Liu H., Wang K., Eiji H., Wang Y., Zhou H. Synthesis and electrochemical performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with double surface modification of Ti (III) and carbon. *J. Mater. Chem.* 2009. **19** (37): 6789–6795.
<https://doi.org/10.1039/B908025B>
 19. Jung H.-G., Kim J., Scrosati B., Sun Y.-K. Micron-sized, carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high power anode material for advanced lithium batteries. *J. Power Sources.* 2011. **196** (18): 7763–7766.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.019>

20. Cheng L., Yan J., Zhu G.-N., Luo J.-Y., Wang C.-X., Xia Y.-Y. General synthesis of carbon-coated nanostructure $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a high rate electrode material for Li-ion intercalation. *J. Mater. Chem.* 2010. **20** (3): 595–602. <https://doi.org/10.1039/B914604K>
21. Belharouak I., Koenig Jr G. M., Amine K. Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and graphite anodes paired with LiMn_2O_4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications. *J. Power Sources.* 2011. **196** (23): 10344–10350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.079>
22. Kubiak P., Garcia A., Womes M., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Lippens P.-E., Jumas J.-C. Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion: influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe. *J. Power Sources.* 2003. **119**: 626–630. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00186-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00186-1)
23. Kanamura K., Akutagawa N., Dokko K. Three dimensionally ordered composite solid materials for all solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources.* 2005. **146** (1–2): 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.171>
24. Zhang B., Huang Z.-D., Oh S. W., Kim J.-K. Improved rate capability of carbon coated $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ porous electrodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2011. **196** (24): 10692–10697. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.114>
25. Dambournet D., Belharouak I., Ma J., Amine K. Template-assisted synthesis of high packing density $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ for use as anode in 2.7-V lithium-ion battery. *J. Power Sources.* 2011. **196** (5): 2871–2874. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.011>
26. Huang S., Wen Z., Gu Z., Zhu X. Preparation and cycling performance of Al^{3+} and F^- co-substituted compounds $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$. *Electrochim. Acta.* 2005. **50** (20): 4057–4062. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.036>
27. Qi Y., Huang Y., Jia D., Bao S.-J., Guo Z. Preparation and characterization of novel spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-x\text{Br}_x$ anode materials. *Electrochim. Acta.* 2009. **54** (21): 4772–4776. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.010>
28. Liang Y., Zhao C., Yuan H., Chen Y., Zhang W., Huang J., Yu D., Liu Y., Titirici M., Chueh Y. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat.* 2019. **1** (1): 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
29. Jian Z., Hu Y., Ji X., Chen W. Nasicon-structured materials for energy storage. *Adv. Mater.* 2017. **29** (20): 1601925. <https://doi.org/10.1002/adma.201601925>
30. Wang D., Bie X., Fu Q., Dixon D., Bramnik N., Hu Y. S., Fauth F., Wei Y., Ehrenberg H., Chen G., Du, F. Sodium vanadium titanium phosphate electrode for symmetric sodium-ion batteries with high power and long lifespan. *Nature communications*, 2017. **8**(1): 15888. <https://doi.org/10.1038/ncomms15888>
31. Kalbáč M., Zukalová M., Kavan L. Phase-pure nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for a lithium-ion battery. *J. solid state Electrochem.* 2003. **8**: 2–6. <https://doi.org/10.1007/s10008-003-0415-7>
32. Borghols W. J. H., Wagemaker M., Lafont U., Kelder E. M., Mulder F. M. Size effects in the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. **131** (49): 17786–17792. <https://doi.org/10.1021/ja902423e>
33. Zhang N., Liu Z., Yang T., Liao C., Wang Z., Sun K. Facile preparation of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its high electrochemical performance as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. commun.* 2011. **13** (6): 654–656. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.03.038>
34. Augustyn V., Come J., Lowe M. A., Kim J. W., Taberna P.-L., Tolbert S. H., Abruña H. D., Simon P., Dunn B. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance. *Nat. Mater.* 2013. **12** (6): 518–522. <https://doi.org/10.1038/nmat3601>
35. Wei Z., Meng X., Yao Y., Liu Q., Wang C., Wei Y., Du F., Chen G. Exploration of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3@$

- carbon nanocomposite as the high-rate negative electrode for Na-Ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. **8** (51): 35336–35341. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12650>
36. Chen C., Wen Y., Hu X., Ji X., Yan M., Mai L., Hu P., Shan B., Huang Y. Na⁺ intercalation pseudocapacitance in graphene-coupled titanium oxide enabling ultra-fast sodium storage and long-term cycling. *Nat. Commun.* 2015. **6** (1): 6929. <https://doi.org/10.1038/ncomms7929>
 37. Wang R., Yao M., Niu Z. Smart supercapacitors from materials to devices. *InfoMat*. 2020. **2** (1): 113–125. <https://doi.org/10.1002/inf2.12037>
 38. Belous A. G. Synthesis and electrophysical properties of novel lithium ion conducting oxides. *Solid State Ionics*. 1996. **90** (1–4): 193–196. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00406-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00406-7)
 39. Alonso J. A., Sanz J., Santamaría J., León C., Várez A., Fernández-Díaz M. T. On the location of Li⁺ cations in the fast Li-cation conductor La_{0.5}Li_{0.5}TiO₃ perovskite. *Angew. Chemie*. 2000. **112** (3): 633–635. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3757\(20000204\)112:3%3C633::AID-ANGE633%3E3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3757(20000204)112:3%3C633::AID-ANGE633%3E3.0.CO;2-R)
 40. Nakayama M., Usui T., Uchimoto Y., Wakihara M., Yamamoto M. Changes in electronic structure upon lithium insertion into the A-site deficient perovskite type oxides (Li, La)TiO₃. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109** (9): 4135–4143. <https://doi.org/10.1021/jp046062j>
 41. Lafta S. H. The relation of crystallite size and Ni²⁺ content to ferromagnetic resonance properties of nano nickel ferrites. *Journal of Magnetism*. 2017. **22** (2): 188–195. <https://doi.org/10.4283/JMAG.2017.22.2.188>
 42. Libich J., Máca J., Vondrák J., Čech O., & Sedláříková M. Irreversible capacity and rate-capability properties of lithium-ion negative electrode based on natural graphite. *Journal of Energy Storage*. 2017. **14**: 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.03.017>
 43. Hao Y.-J., Lai Q.-Y., Lu J.-Z., Liu D.-Q., Ji X.-Y. Influence of various complex agents on electrochemical property of Li₄Ti₅O₁₂ anode material. *J. Alloys Compd.* 2007. **439** (1–2): 330–336. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.082>
 44. Wu J., Chen L., Song T., Zou Z., Gao J., Zhang W., Shi S. A review on structural characteristics, lithium ion diffusion behavior and temperature dependence of conductivity in perovskite-type solid electrolyte Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃. *Funct. Mater. Lett.* 2017. **10** (03): 1730002. <https://doi.org/10.1142/S179360471730002X>
 45. Inaguma Y., Liqun C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.* 1993. **86** (10): 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
 46. Okumura T., Ina T., Orikasa Y., Arai H., Uchimoto Y., Ogumi Z. Effect of average and local structures on lithium ion conductivity in La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃. *J. Mater. Chem.* 2011. **21** (27): 10195–10205. <https://doi.org/10.1039/C0JM04372A>
 47. Varez A., Ibarra J., Rivera A., León C., Santamaría J., Laguna M. A., Sanjuán M. L., Sanz J. Influence of Quenching Treatments on Structure and Conductivity of the Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ Series. *Chem. Mater.* 2003. **15** (1): 225–232. <https://doi.org/10.1021/cm020172q>

Стаття надійшла 05.02.2023

PERIODIC MESOPOROUS ORGANOSILICAS WITH CHEMICALLY IMMOBILIZED β -CYCLODEXTRIN MOIETIES FOR BILE SALTS SORPTION

N.V. Roik*, L.O. Belyakova

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine*

* E-mail: roik_nadya@ukr.net

Mesoporous silicas of MCM-41 type with surface silanol, 3-aminopropyl, and β -cyclodextrin-containing groups were prepared by hydrothermal-assisted base-catalyzed sol-gel condensation of structure-forming silanes in the presence of micelles of long-chain quaternary ammonium salt. Characterization of synthesized silica materials was realized by low-temperature nitrogen adsorption-desorption and chemical analysis of surface layer. It was found that addition of β -cyclodextrin-containing silane into the sol-gel reaction mixture causes formation of MCM-41-type organosilica with higher surface area and hexagonally arranged uniform mesoporous structure. Sorption ability of synthesized silica materials towards sodium cholate and sodium taurocholate was studied in dependence of solution pH and concentration. It was found that sorption increases due to chemical immobilization of oligosaccharide moieties in the surface layer of silica, and achieves maximal values in the pH regions of molecular forms of bile acids prevailing. Experimental sorption results were analyzed using Freundlich, Redlich – Peterson, and Brunauer – Emmett – Teller models. The formation of island-type structures of bile salts with β -cyclodextrin-containing surface sorption centers due to cooperative interactions between sorbate moieties was proved.

Keywords: sol-gel synthesis; MCM-41; chemical modification; β -cyclodextrin; bile salts sorption.

INTRODUCTION. Bile acids (BAs) are steroid substances with four rings, a five- or eight-carbon side chains terminated with carboxylic group, and hydroxylic groups, whose position and number varies among the acids. The primary BAs (cholic (CA) and chenodeoxycholic) are synthesized from cholesterol in the liver, secreted along with their conjugated

glycine or taurine forms into the bile, concentrated in the gallbladder, and released into the upper intestine. Primary BAs are converted to the secondary ones (deoxycholic, lithocholic, and ursodeoxycholic) at bacterial actions in the colon. BAs play the important role as biological surfactants for dietary fats and oils solubilization. They transport in the small bowel

and undergo almost complete reabsorption in the distal ileum with subsequent reuptake from portal blood by the liver [1]. But, the effect of BAs is not restricted by gastrointestinal tract and can involve different tissues throughout the organism. Along with the ability to participate in lipids digestion due to the reduction of the interfacial tension, BAs can serve as signaling molecules influencing metabolic processes [1]. Enterohepatic circulation of BAs affects cholesterol metabolism and plays crucial role in pathogenesis of atherosclerosis. Therefore, development of strategies for precise control of BAs content and cholesterol excretion in the form of neutral sterols or BAs has noticeable importance in treatment of hypercholesterolemia.

Despite of many efforts made in the past decades to improve accuracy and sensitivity of analysis methods or enhance the efficiency of BAs content regulation, design of sorption, separation and detection approaches is still of current interest. Low content of BAs, which varies from micromolar in serum and urine to millimolar in gallbladder bile, and noticeably different physicochemical properties complicate their separation and detection.

Among variety of materials used in BAs sorption silica belongs to the most promising one because of its attractive properties such as large surface area and pore volume, easy surface functionalization, possibility of regeneration. Along with hydroxylated silica gel [2, 3], identification and separation of steroid substances, in particular cholesterol and bile acids, can be realized using impregnated [2, 4] and chemically modified silicas [5, 6]. Combination of contribution from hydrophobic interactions arising between steroid skeleton of BAs and hydrophobic areas of sorbent with geometric

complementarity of sorbate and sorption sites on silica surface can be considered as the most suitable approach for creation of highly effective sorbents. Silica surface can gain the ability to recognize steroid substances selectively after chemical immobilization of cyclodextrin (CD) macromolecules. Cyclodextrins (CDs) are cyclic oligosaccharides consisting of D-(+)-glucopyranose units bounded together by $\alpha(1\rightarrow4)$ linkages. Due to the hydrophilic outer surface and hydrophobic central cavity CDs are able to form water-soluble inclusion complexes with many lipophilic compounds, including cholesterol and BAs, via host-guest interactions. The stability of supramolecular complexes is highly influenced by the polarity of the guest compound and its steric complementarity with CD cavity. It was proved that CDs retain their ability for binding of steroid substances after chemical immobilization into surface layer of silica carrier [7, 8].

In the present work, mesoporous silica nanoparticles (MSNs) of MCM-41 type with surface β -CD-containing groups were prepared by base-catalyzed sol-gel condensation of structure-forming silanes in the presence of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template. To identify the *pH* region most suitable for selective recognition of bile salts (BSs) and elucidate the contribution of β -CD-containing sites in sorption efficiency of synthesized materials in the conditions of gastrointestinal tract, sorption of sodium cholate (NaC) and sodium taurocholate (NaTC) was studied in dependence of *pH* value and sorbate concentration.

EXPERIMENT AND DISCUSSIONS OF THE RESULTS. *Materials.* Tetraethyl orthosilicate (TEOS) (Merck, purity $\geq 99\%$), 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) (Merck, purity $\geq 99\%$), cetyltrimethylammonium bromide

(Merck, purity $\geq 97\%$), 1,1'-carbonyldiimidazole (CDI) (Merck, purity $\geq 98\%$), sodium cholate (Frontier Scientific, purity $\geq 98\%$), sodium taurocholate (Frontier Scientific, purity $\geq 98\%$), aqueous ammonia 25 % (Reakhim, analytical grade), ethanol 96 % (Reakhim, chemical grade), hydrochloric acid 37 % (Reakhim, chemical grade), phosphoric acid 85 % (Reakhim, analytical grade), sulfuric acid 98 % (Reakhim, chemical grade), disubstituted sodium phosphate (Reakhim, analytical grade), and monosubstituted potassium phosphate (Reakhim, analytical grade), sodium carbonate (Reakhim, analytical grade), sodium hydroxide (Reakhim, analytical grade), potassium ferricyanide (Reakhim, analytical grade), glucose (Reakhim, analytical grade) were

employed without preliminary purification. β-Cyclodextrin (Fluka, purity $\geq 99\%$) was used after drying in an oven at 373 K for 2 h. N,N'-dimethylformamide (DMF) (Reakhim, analytical grade) was dried by activated NaA molecular sieves for 24 h.

Sol-gel synthesis of mesoporous silica materials. The high-quality mesoporous silicas of MCM-41 type were prepared by hydrothermal-assisted base-catalyzed sol-gel condensation of structure-forming silanes in the presence of micelles of long-chain quaternary ammonium salt as structure directing agents. Molar compositions of the initial gel reaction mixtures at synthesis of silica materials are represented in Table 1.

Table 1.

Molar compositions of reaction mixtures at synthesis of silica materials.

Silica	Molar composition of reaction mixture
MSN-C ₁₆	0.1 TEOS : 0.02 CTAB : 0.54 NH ₄ OH : 0.56 C ₂ H ₅ OH : 14.4 H ₂ O
NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.096 TEOS : 0.004 APTES : 0.012 CTAB : 0.54 NH ₄ OH : 14.4 H ₂ O
CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.098 TEOS : 0.002 β-CD-silane : 0.012 CTAB : 0.54 NH ₄ OH : 14.4 H ₂ O

MSNs with surface silanol and 3-amino-propyl groups were synthesized using CTAB as pore-forming agent (Table 1). For this, the batch of CTAB was placed into a conical vessel and dissolved in mixture of deionized water and ethanol. After that, 25 % aqueous ammonium solution was poured into the reaction vessel and TEOS or its mixture with APTES was slowly added during 15 min under vigorous stirring. The resultant reaction slurry was stirred at 293 K for 2 h, then transferred into a polypropylene bottle and aged at 373 K without stirring for 24 h. After hydrothermal treatment synthesized MSN-C₁₆ and NH₂-MSN-C₁₆

silicas were filtered, washed with deionized water and dried in air at 373 K for 2 h.

Silica material of MCM-41-type with chemically immobilized β-CD-containing moieties was synthesized according to the described earlier procedures using β-CD-silane along with TEOS as silica source (Table 1). For β-CD-silane synthesis, the batch of β-CD was dissolved in minimal volume of DMF and treated with equimolar quantity of CDI (taken with 5% excess) dissolved in DMF at 293 K for 2 h. Then, equimolar quantity of APTES was added into the reaction flask at continuous stirring to link with activated oligosaccharide. The solution

was stirred at 293 K for 20 h and used for sol-gel synthesis of CD-NH₂-MSN-C₁₆ silica.

Removal of long-chain quaternary ammonium salt from the pore volume of mesoporous silicas was realized by extraction in acid-ethanol medium. Briefly, the batch of the as-synthesized material (1 g) was stirred with a solution of hydrochloric acid (8 ml) and ethanol (92 ml) at 293 K for 24 h. After separation of silica particles from solution by filtration the extraction procedure was repeated two more times. The resulting mesoporous silica was filtered, washed with deionized water until the absence of halogen ions in filtrate (negative probe with silver nitrate), and dried in the air at 373 K for 5 h.

Characterization of mesoporous silica materials. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured at 77 K with a Kelvin-1042 Sorptometer. Prior to the analysis, silica materials were outgassed under vacuum at 413 K for 20 h. The values of Brunauer – Emmett – Teller (BET) specific surface area were calculated using adsorption data registered in the region of relative pressures from 0.06 to 0.99 in increment of 0.015. The pore size distribution curves were obtained from analysis of the adsorption branch of the isotherms by density functional theory (DFT) algorithm. The total pore volumes of synthesized MSNs were determined from the amount of adsorbed nitrogen at a relative pressure of about 0.99.

The content of surface 3-aminopropyl groups was determined from the results of the potentiometric titration with 0.01 M HCl. Briefly, the batch of mesoporous organosilica (0.5 g) was placed into a volumetric flask and poured with 0.01 M HCl (25 ml). The resulting suspension was stirred at 294 K for 24 h to attain equilibrium. *pH* of starting and equilibrium solutions

were measured by an Ionometer I–120.1. The content of 3-aminopropyl groups chemically immobilized on silica surface was calculated by the equation:

$$C_{NH_2} = \frac{(10^{-pH_1} - 10^{-pH_2}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

where C_{NH_2} is the content of 3-aminopropyl groups of silica, mol·g⁻¹; pH_1 and pH_2 are the *pH* of starting and equilibrium solutions, correspondingly; V is the volume of solution, l; m is the batch of silica, g.

The content of β-CD moieties introduced into the MSNs at the process of sol-gel synthesis was estimated by acid hydrolysis of surface β-CD-containing groups to glucose. For this, the batch of silica (0.1 g) was refluxed with 1 M H₂SO₄ (15 ml) at 373 K for 2 h. Then, the solution was neutralized with 5 M NaOH up to *pH* 7, filtered, and diluted up to 50 ml with water. Aliquot of this solution (2 ml) was held in the boiling flask with of 0.05 % K₃Fe(CN)₆ (25 ml) dissolved in 1 % Na₂CO₃ water solution at 373 K for 10 min. On cooling concentration of glucose was determined as its coloured complex with potassium ferricyanide from the value of optical density of the absorption band at λ = 420 nm. The glucose calibration curve was plotted over the range 0–0.888 mmol·l⁻¹. Content of grafted β-CD was calculated by the equation:

$$[\beta\text{-CD}] = \frac{C \cdot V}{7 \cdot m}, \quad (2)$$

where $[\beta\text{-CD}]$ is the content of β-CD on the silica surface, mmol·g⁻¹; C is the concentration of glucose in the solution, mmol·l⁻¹; V is the volume of solution, l; m is the batch of β-CD-containing silica, g.

Sorption studies. UV-Vis spectra of BSs in phosphate buffer solutions (PBSs) were

recorded in 200–600 nm spectral range with a Specord M-40 using quartz cells with 5 mm path length. All spectroscopic measurements were made with temperature-controlled cell holder and water bath. *pH* of solutions were measured by an Ionometer I-120.1 that was calibrated for optimal precision using standard buffer solutions.

Sorption of BSs on synthesized mesoporous silica materials in dependence of *pH* was carried out from 0.18 mmol·l⁻¹ solutions in PBS. Briefly, batches of silicas (0.02 g) were placed in 50 ml glass beakers and solutions of BSs in PBSs (10 ml) with predetermined *pH* in the range from 1.0 to 8.0 were added. Prepared suspensions were shaken at 297 K for equilibrium attainment. Supernatant solutions were separated by filtering through a 0.22 μm PVDF syringe filter, treated with concentrated sulfuric acid to obtain coloured complex [9] and analyzed at λ = 389 nm. The amount of NaC or NaTC sorbed on silica surface was calculated using calibration curves plotted for each *pH* value by the equation:

$$A = \frac{(C_o - C_{eq}) \cdot V}{m \cdot S_{BET}}, \quad (3)$$

where *A* is the content of BS sorbed on silica surface at equilibrium, mmol·m⁻²; *C_o* and *C_{eq}* are the concentrations of BS at initial moment and at equilibrium, correspondingly, mmol·l⁻¹; *V* is the volume of solution, l; *m* is the batch of silica, g; *S_{BET}* is the specific surface area of silica, m²·g⁻¹.

Equilibrium sorption of BSs on synthesized MSNs was studied from 0.06–0.3 mmol·l⁻¹ solutions with *pH* 5.0 and 7.4 as described above for sorption in dependence of *pH*.

Sorbents characterization. Low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherm of MSN-C₁₆ silica is represented in Figure 1. The profile of MSN-C₁₆ isotherm belongs to the type IV with hysteresis loop of the type H4 as defined by IUPAC classification (Fig. 1). According to the pore size distribution plot calculated by the DFT model, formation of silica framework with two prevailing pore diameters takes place (Fig. 2, Table 2).

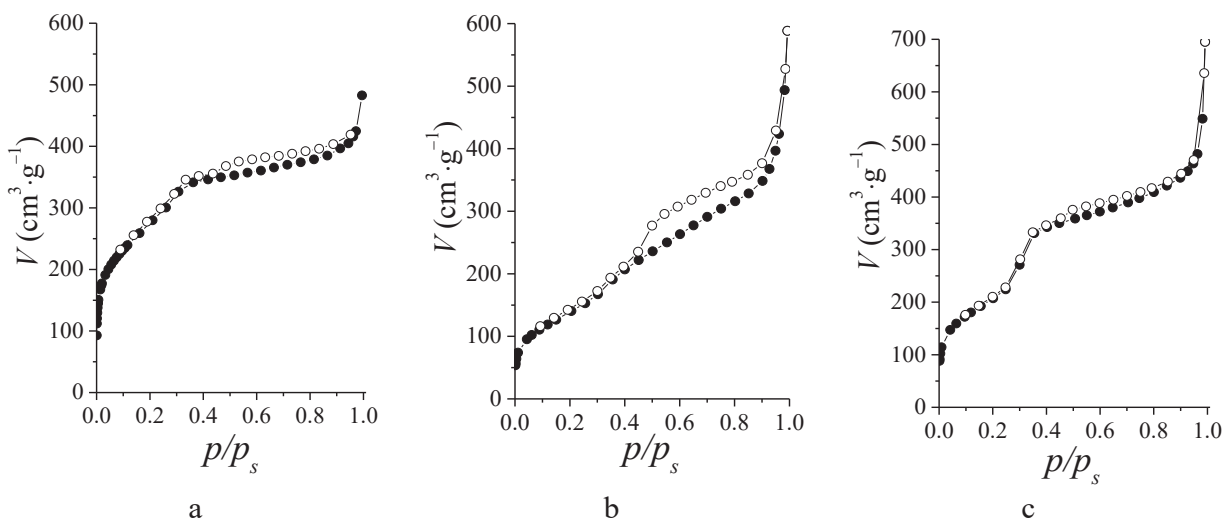


Fig. 1. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption on MSN-C₁₆ (a), NH₂-MSN-C₁₆ (b), and CD-NH₂-MSN-C₁₆ (c).

Addition of APTES in sol-gel reaction mixture has noticeable influence on structural parameters of resulting $\text{NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ material. Transformation of isotherm into the type IV with hysteresis loop of the type H3 is observed. As can be seen from the pore size distribution curve, mesopore diameter controlled by CTAB template is prevailing (Figs. 2, Table 2). It should be mentioned that increase of mesopores size is observed (Table 2). Obviously, porous structure of synthesized material is predetermined not only by the long-chain alkyltrimethyl ammonium salt as structure directing agent but in the great extent by the presence of functional silane, which functionalities interact with template and participate in condensation process.

Introduction of $\beta\text{-CD-silane}$, obtained by coupling of oligosaccharide with equimolar quantity of APTES, in reaction mixture of sol-gel synthesis causes formation of $\text{CD-NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ material with higher surface area in comparison with $\text{NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ (Table 2). Moreover, it should be mentioned, that the profiles of low-temperature nitrogen adsorption-desorption isotherm obtained for $\text{CD-NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ is similar to that one for MSN-C_{16} (Fig. 1). Analysis of pore size distribution curve proves that addition of $\beta\text{-CD-silane}$ as structure-forming agent in sol-gel reaction mixture results in organosilica with homogeneous mesoporosity (Figs. 2, Table 2). Thus, $\beta\text{-CD-silane}$ has positive impact on structural characteristics of synthesized $\text{CD-NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ material.

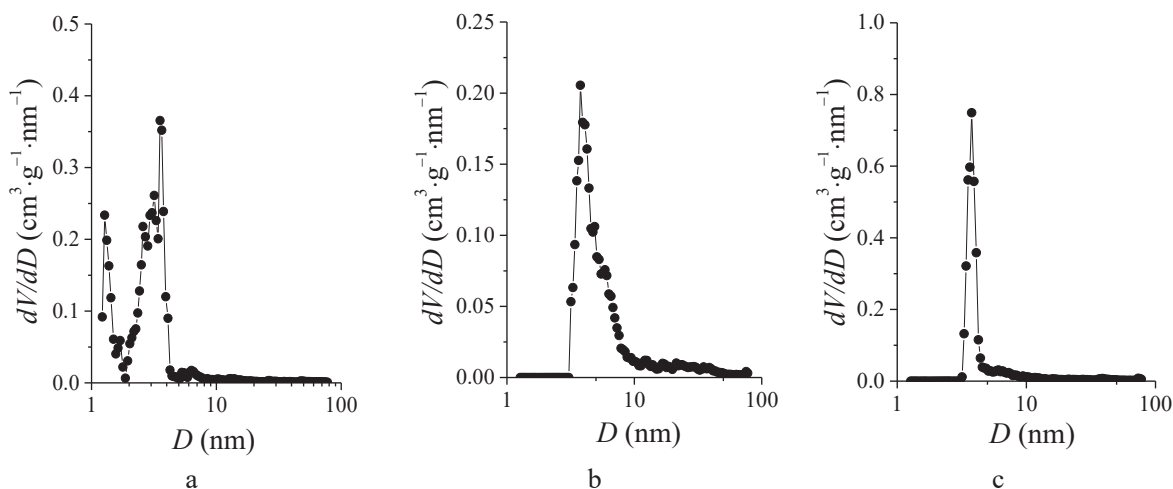


Fig. 2. Pore size distribution in MSN-C_{16} (a), $\text{NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ (b), and $\text{CD-NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ (c).

Table 2.

Structural characteristics of MCM-41-type silicas.

Silica	Low-temperature nitrogen adsorption-desorption			Chemical analysis of surface layer			
	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$V, \text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	D, nm	$[\text{NH}_2]$		$[\beta\text{-CD}]$	
				$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
MSN-C_{16}	995	0.75	1.27; 3.54	—	—	—	—
$\text{NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$	515	0.91	3.78	0.28	0.54	—	—
$\text{CD-NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$	758	1.08	3.78	0.34	0.45	0.029	0.038

Sorption of bile salts by mesoporous silica materials. The effect of the solution acidity on the sorption of BSs by synthesized MSNs was studied in PBSs with predetermined pH in the range from 1.0 to 8.0 (Fig. 3). It was found that sorption of NaC by MSNs with surface silanol and 3-aminopropyl groups is insufficient (Fig. 3).

The profiles of NaTC sorption curves on MSNs differ from that ones obtained for

NaC (Fig. 3). Slight decrease of MSN- C_{16} and NH_2 -MSN- C_{16} sorption is observed in acidic medium. Obviously, this is related with the difference in physico-chemical characteristics reflecting protolytic (acid ionization constant K_a) and hydrophobic/hydrophilic properties (critical micelle concentration CMC, octanol-water partition coefficient $P_{o/w}$) of BSs (Table 3).

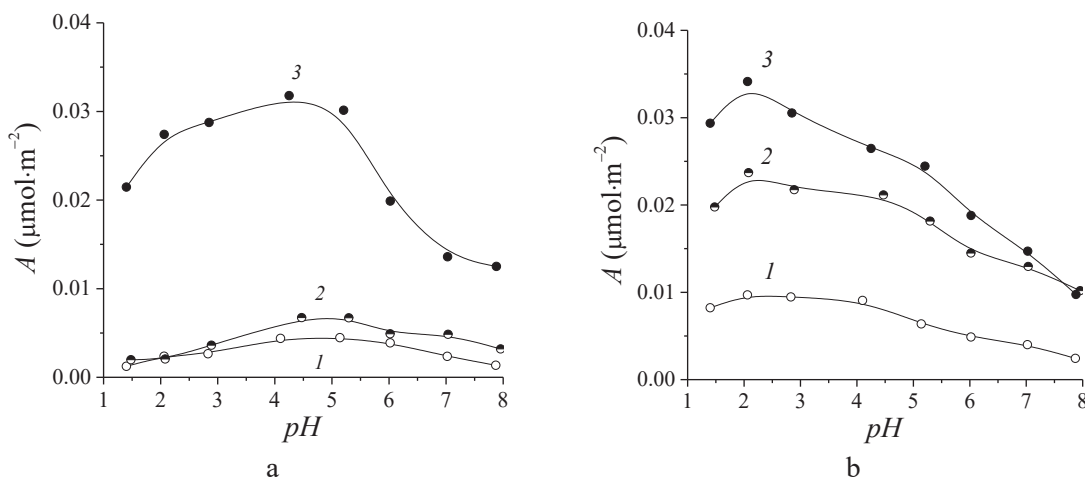
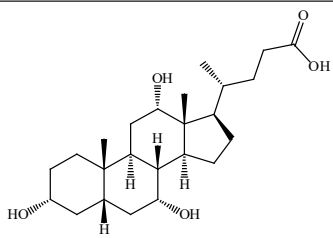
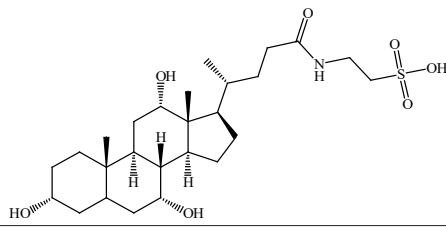


Fig. 3. Effect of pH on NaC (a) and NaTC (b) sorption by MSN- C_{16} (curve 1), NH_2 -MSN- C_{16} (curve 2), and CD- NH_2 -MSN- C_{16} (curve 3) from PBSs at 297 K.

Table 3.

Physico-chemical parameters of bile acids.					
Bile acid	Structure	pK_a [10]	CMC, $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ [11]	$\log P_{o/w}$ (HBA) [12]	$\log P_{o/w}$ (BA $^-$) [12]
CA		4.6	11–13	2.02	1.1
TCA		1.4	6–10	not determinable	–0.50

Lower values of CMC and octanol-water partition coefficients for molecular and dissociated species of conjugated TCA in comparison with unconjugated CA indicates its less pronounced tendency to self-association and higher affinity to hydrophilic surface groups of sorbent. At the same time, conjugation of CA with taurine reduces the pK_a value and enhances solubility of product in aqueous medium drastically. So, contrary to the CA, for which molecular protolytic form is predominant below pH 4.6, negatively charged dissociated form of TCA is prevailing in all studied pH range. Analysis of the effect of pH on BSs sorption in the context of protolytic properties of sorbate and sorbent evidences that increase of NaC and NaTC sorption by MSN- C_{16} and NH_2 -MSN- C_{16} is mainly associated with hydrogen bonds formation and electrostatic interactions between non-ionized silanol ($pK_a = 6.9$) and protonated 3-aminopropyl groups ($pK_a = 3.8$) of silica surface, correspondingly, and anionic forms of BAs (Fig. 3). Further accumulation of bile acids anions in solution and negatively charged functional groups on silica surface at $pH > 5$ causes reduction in their sorption on MSN- C_{16} and NH_2 -MSN- C_{16} as the result of electrostatic repulsion arising between negatively charged sorbate and silica surface (Fig. 3).

Chemical immobilization of β -CD-containing moieties in the surface layer of MCM-41-type silica results in noticeable increase of BSs sorption on CD- NH_2 -MSN- C_{16} in comparison with parent materials (Fig. 3). It can be related with the formation of inclusion complexes between surface β -CD-containing groups and molecular or anionic forms of BSs supplied from solution. As seen from Figure 3, NaC and NaTC sorption on β -CD-containing MSNs in dependence of solution pH differ no-

ticeably. Contribution of surface supramolecular complexes formation in total NaC sorption on CD- NH_2 -MSN- C_{16} is more pronounced in acidic medium than in neutral one. Obviously, cholate anions, which prevail in a solution with pH exceeding pK_a (Table 3), form weaker surface inclusion complexes with β -CD-containing groups as their localization in the β -CD cavity is less favorable due to the lower hydrophobicity in comparison with molecular form of CA. Decrease of NaTC sorption on CD- NH_2 -MSN- C_{16} begins at much lower pH values than for NaC (Fig. 3). Such differences in pH -dependent curves are due to the appearance and accumulation of taurocholate anions in strongly acidic medium.

It should be pointed out that substantial difference in sorption of NaC and NaTC by β -CD-containing silicas, which is observed at $pH \sim 2$, gradually decreases with pH rise. So, the ability of CD- NH_2 -MSN- C_{16} silica for selective sorption of BSs can be considered only in highly acidic medium and reduces significantly at pH values from 4 to 8 (Fig. 3). This phenomenon can be clarified by comparison of inclusion complexes formation on silica surface with that ones in a solution. Quantitative estimation of " β -CD-BS" inclusion complexes stability in solutions by means of isothermal calorimetric and spectroscopic titrations as well as 1H -NMR and ^{13}C -NMR measurements was realized by authors [13, 14]. The maximal sorption efficiency of BSs by MSNs, which is achieved in the pH range from 4 to 5 for NaC and at pH 2 for NaTC, is predetermined by their protolytic properties and formation of stable supramolecular inclusion complexes. Whereas, the absence of drastic difference in sorption ability of β -CD-containing silica material towards NaC and NaTC in neutral

medium is in a good agreement with the experimental results obtained for inclusion complexes of BSs with β -CD in PBS, according to which the same order of stability constant values was observed.

In the human small intestine, the pH level varies from 4.0 to 8.3. The mean pH in the proximal small intestine consists of 6.6, whereas in the terminal ileum it equals to 7.5. Although the highest values of BSs sorption were achieved in weakly acidic and acidic medium for NaC and NaTC, correspondingly, the sorption studies were performed at pH 5.0 (BAs are present in different protolytic forms) and pH 7.4 (both BAs are fully dissociated), to provide useful information for simulation

of BSs sorption in the gastrointestinal tract.

As seen from the experimental data obtained for BSs sorption on MSNs, isotherms have different shape reflecting influence of sorbate and sorbent nature and affinity arising between them on sorption process (Figs. 4, 5). Extremely low values of BSs sorption by MSN- C_{16} and NH_2 -MSN- C_{16} at concentrations up to $0.17 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ is indicative of weak sorbate-sorbent interactions at pH 5 and 7.4 (Fig. 4, 5). Increase of NaC and NaTC concentrations results in gradual rise of isotherms. This phenomenon may be caused by cooperative interactions of BSs sorbed on silica surface with that ones supplied from solution (Figs. 4, 5).

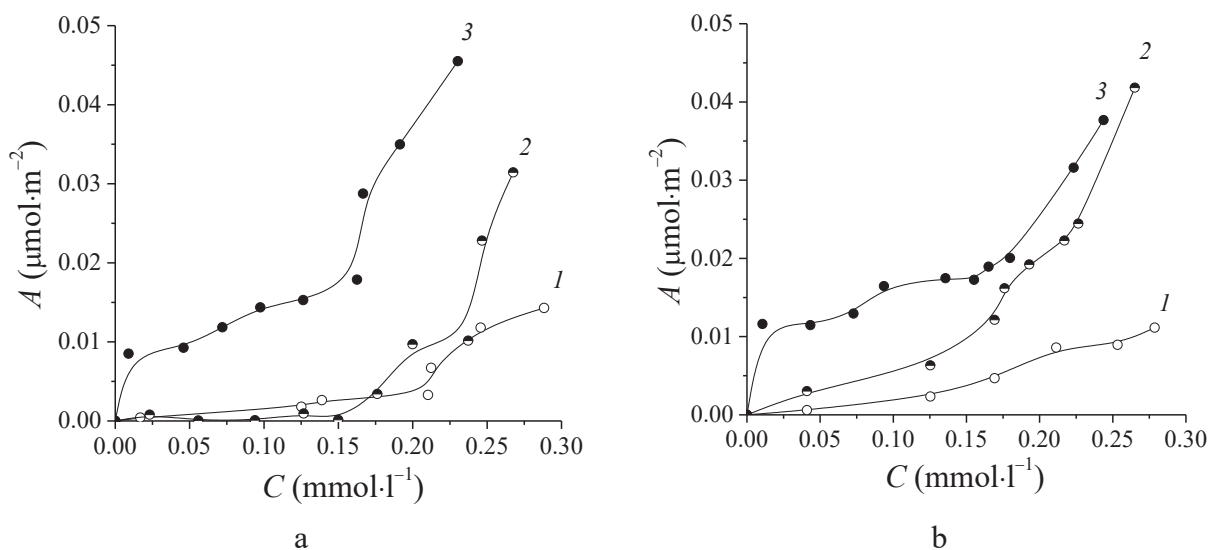


Fig. 4. Isotherms of NaC (a) and NaTC (b) sorption by MSN- C_{16} (curve 1), NH_2 -MSN- C_{16} (curve 2), and CD- NH_2 -MSN- C_{16} (curve 3) from PBSs with pH 5.0 at 297 K.

CD- NH_2 -MSN- C_{16} demonstrates enhanced affinity to sorbate at both studied pH values. Complexity in structure of surface layer of CD- NH_2 -MSN- C_{16} in comparison with parent silica materials causes substantial changes in

the profiles of BSs sorption curves (Figs. 4, 5). Noticeable enhancement of BSs sorption by MSNs with chemically immobilized oligosaccharide moieties begins in the region of small concentrations of sorbate and acquires rapid

growth above $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Figs. 4, 5). It can be attributed to the formation of inclusion complexes with participation of surface β -CD-containing groups reinforced by cooperative interactions of sorbed BSs with supplied from solution ones. Thus, even negatively charged cholate and taurocholate anions, which prevail in solution at pH 7.4, participate in surface

inclusion complexes formation and make noticeable contribution to the total sorption on $\text{CD-NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$. It should be noted that NaC sorption on $\text{CD-NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ is slightly higher than that of NaTC. It can be explained by the differences in BSs structure and physico-chemical properties (Table 3).

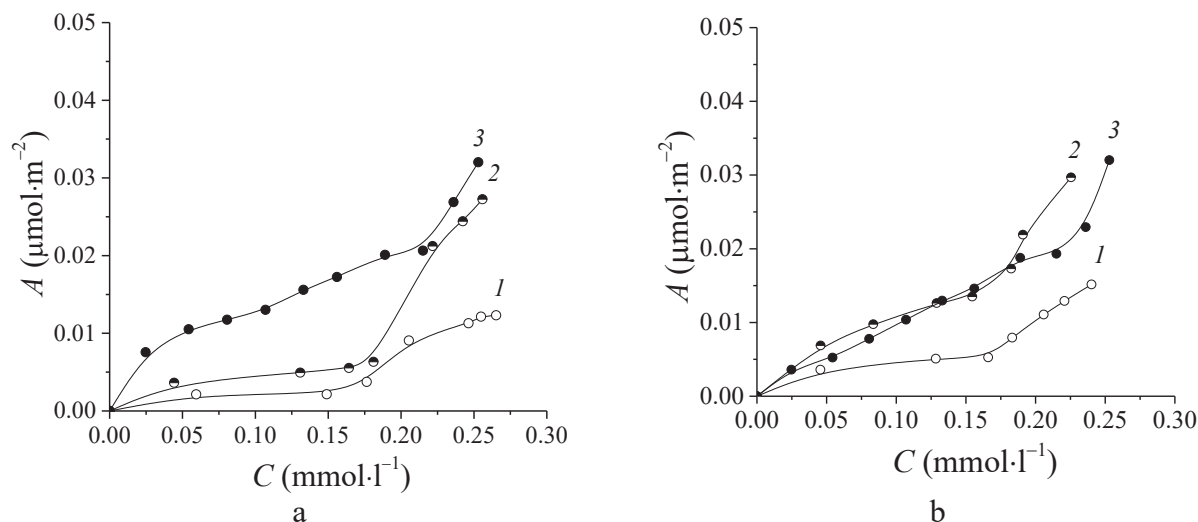


Figure 5. Isotherms of NaC (a) and NaTC (b) sorption by MSN-C_{16} (curve 1), $\text{NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ (curve 2), and $\text{CD-NH}_2\text{-MSN-C}_{16}$ (curve 3) from PBSs with pH 7.4 at 297 K.

The experimental isotherms were analyzed using Freundlich, Redlich – Peterson, and Brunauer – Emmett – Teller (BET) equations. The Freundlich isotherm theory describes monolayer sorption on heterogeneous surface with energetically non-equivalent sorption sites. Redlich – Peterson model can predict sorption either on heterogeneous or homogenous sites of silica surface for which the mechanism of sorption has hybrid character. The modified BET isotherm equation for multilayer sorption from liquid phase assumes that solvent is weakly sorbed on silica surface.

To find out the isotherm model that can describe experimental sorption isotherms in the best way and give precise values of equilibrium sorption parameters, analysis of the linear form of Freundlich equation or nonlinear regression analysis of Redlich – Peterson and BET equations was realized (Tables 4–7). Estimated statistical error function, the correlation coefficient (R^2), of linearized Freundlich model is significantly lower compared to that ones obtained at non-linear modeling of experimental results with Redlich – Peterson and BET equations.

Table 4.

Parameters of BSs sorption on MSNs at pH 5.0 (the Freundlich and Redlich – Peterson models).

Equilibrium sorption model		Freundlich			Redlich – Peterson				
Linear form of equation		$\lg A_{eq} = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_{eq}$			$A_{eq} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^\beta}$				
Sorption parameters		K_F	n	R^2	K_R	a_R	β	R^2	χ^2
MSN-C ₁₆		0.035	0.876	0.915	0.036	0.002	4.6·10 ⁻¹³	0.719	11.136
NaC	NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.091	0.505	0.646	0.061	6.674·10 ⁻⁴	1·10 ⁻¹²	0.529	17.849
	CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.055	2.112	0.811	0.167	3.9·10 ⁻¹⁷	0.01	0.862	19.312
MSN-C ₁₆		0.077	0.645	0.989	0.036	1.7·10 ⁻¹⁵	0.01	0.918	2.397
NaTC	NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.166	0.751	0.943	0.130	0.191	1·10 ⁻¹⁶	0.790	0.790
	CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.038	3.086	0.784	7.97·10 ³	9.41·10 ⁴	0.279	0.797	14.758

A_{eq} – amount of BS sorbed on silica surface, μmol·m⁻²; C_{eq} – concentration of BS in the solution after equilibrium attainment, mmol/l; K_F – the Freundlich constant that indicates the extent of surface heterogeneity, l·m⁻²; $1/n$ – measure of sorption intensity, which can be between 0 and 1; K_R and a_R – the Redlich – Peterson isotherm constants, l·m⁻² and l·mmol⁻¹, correspondingly; β – exponent that lies between 0 and 1

Table 5.

Parameters of BSs sorption on MSNs at pH 7.4 (the Freundlich and Redlich – Peterson models).

Equilibrium sorption model		Freundlich			Redlich – Peterson				
Linear form of equation		$\lg A_{eq} = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_{eq}$			$A_{eq} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^\beta}$				
Sorption parameters		K_F	n	R^2	K_R	a_R	β	R^2	χ^2
MSN-C ₁₆		0.055	0.777	0.835	0.046	0.124	1·10 ⁻¹⁴	0.810	6.866
NaC	NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.077	0.897	0.784	0.091	0.127	1·10 ⁻¹⁶	0.705	12.656
	CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.054	1.762	0.953	3.32·10 ³	4.244·10 ⁴	0.234	0.929	4.069
MSN-C ₁₆		0.035	1.251	0.847	0.053	0.023	1·10 ⁻¹⁶	0.852	5.382
NaTC	NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.077	1.212	0.941	0.110	4.021·10 ⁻⁶	4.1·10 ⁻⁹	0.914	2.684
	CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.084	1.108	0.980	0.113	0.096	1·10 ⁻¹⁶	0.943	3.624

Table 6.

Parameters of BSs equilibrium sorption on MSNs at pH 5.0 (the Brunauer – Emmett – Teller model).

Equilibrium sorption model		Brunauer – Emmett – Teller				
Equation		$A_{eq} = \frac{A_m K_S C_{eq}}{(1 - K_L C_{eq})(1 - K_L C_{eq} + K_S C_{eq})}$				
Parameters		K_S	K_L	A_m	R^2	χ^2
NaC	MSN-C ₁₆	0.049	1.957	0.207	0.919	3.213
	NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.089	3.787	0.016	0.999	0.003
	CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	220.217	3.379	0.01	0.941	8.262
NaTC	MSN-C ₁₆	0.028	1.110	0.708	0.967	0.974
	NH ₂ -MSN-C ₁₆	2.832	2.772	0.014	0.989	0.597
	CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	2.923·10 ⁶	2.898	0.01	1	3.228·10 ⁻⁴

K_S – term for the energy of interaction with the surface, l·mmol⁻¹; K_L – equilibrium constant for surface sorption-desorption, l·mmol⁻¹.

Table 7.

Parameters of BSs sorption on MSNs at pH 7.4 (the Brunauer – Emmett – Teller model).

Equilibrium sorption model		Brunauer – Emmett – Teller				
Equation		$A_{eq} = \frac{A_m K_S C_{eq}}{(1 - K_L C_{eq})(1 - K_L C_{eq} + K_S C_{eq})}$				
Parameters		K_S	K_L	A_m	R^2	χ^2
NaC	MSN-C ₁₆	0.021	1.816	0.638	0.939	2.214
	NH ₂ -MSN-C ₁₆	0.059	2.414	0.290	0.946	2.299
	CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	120.785	2.721	0.009	0.988	0.662
NaTC	MSN-C ₁₆	1.152·10 ⁷	3.442	0.003	1	2.904·10 ⁻⁴
	NH ₂ -MSN-C ₁₆	82.704	3.360	0.007	0.988	0.368
	CD-NH ₂ -MSN-C ₁₆	23.635	2.855	0.009	0.979	1.318

High R^2 values obtained for Freundlich model clearly indicates a pronounced heterogeneous nature of BSs sorption on MSNs. Whereas, close values of the correlation coefficients estimated by Redlich-Peterson and BET models prove ambiguous nature of BSs sorption on synthesized silica materials due to the hydrogen bonds formation or electrostatic interactions between different surface functional groups of silica sorbents and BSs as well as surface inclusion complexes formation followed by stacking of sorbed moieties of BSs and supplied from solution ones. In most cases, the highest values of correlation coefficients were obtained at applying of BET model to the isotherms of BSs sorption on MSNs (Tables 6, 7). To ensure the suitability of BET

model for precise description of experimental sorption isotherms, the results of Chi square test (χ^2) were analyzed. According to the data represented in Tables 4–7, application of BET theory gives smaller χ^2 values than modelling of experimental isotherms with Redlich-Peterson equation. So, an assessment of statistical error functions proves that the best fit for BSs sorption process on MSNs is attained at BET model application. It can be assumed that sorption of BSs proceeds due to the formation of island-type supramolecular structures with β -CD-containing surface centers in which cooperative interactions play crucial role. Comparison of sorption data calculated by BET model with experimental ones is represented in Figures 6, 7.

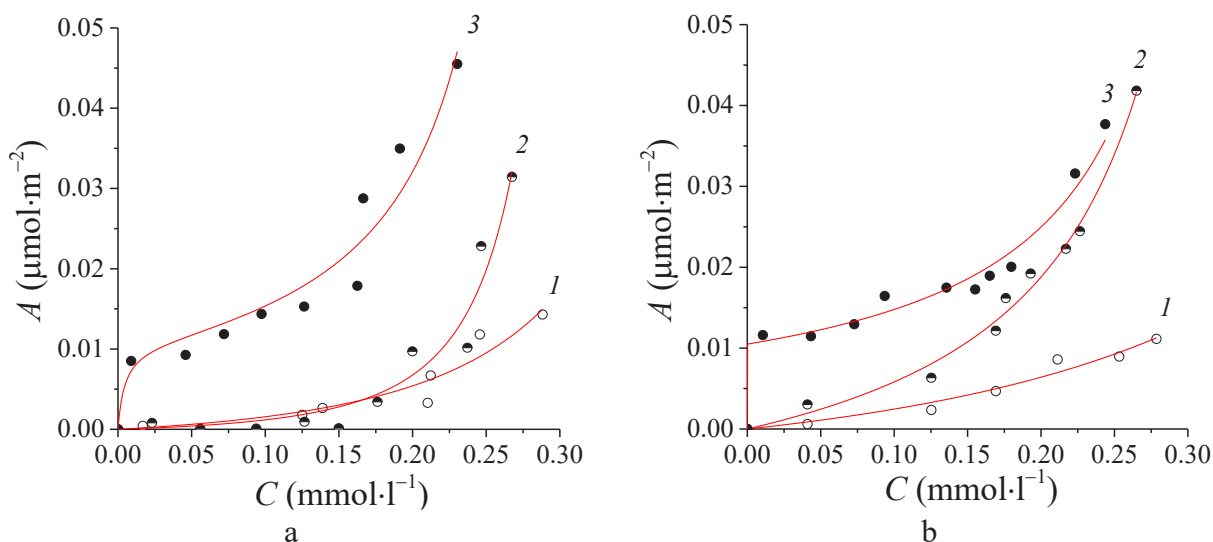


Fig. 6. Isotherms of NaC (a) and NaTC (b) sorption by MSN- C_{16} (curve 1), NH_2 -MSN- C_{16} (curve 2), and CD- NH_2 -MSN- C_{16} (curve 3) from PBSs with pH 5.0 calculated by nonlinear regression analysis of BET equation.

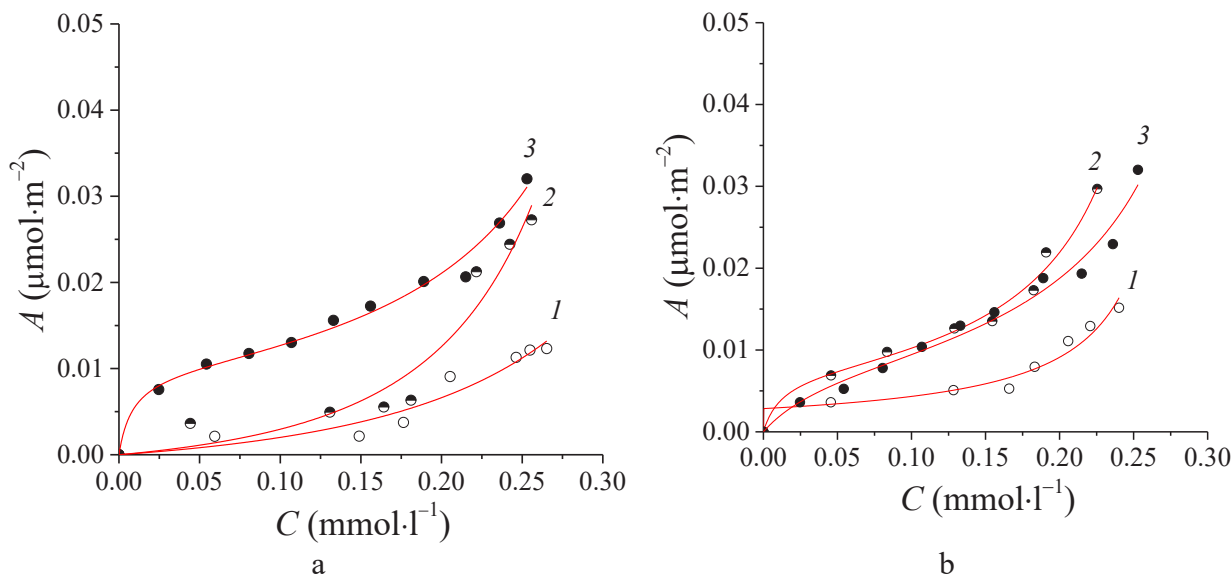


Fig. 7. Isotherms of NaC (a) and NaTC (b) sorption by MSN- C_{16} (curve 1), NH_2 -MSN- C_{16} (curve 2), and CD- NH_2 -MSN- C_{16} (curve 3) from PBSs with pH 7.4 calculated by nonlinear regression analysis of BET equation

CONCLUSIONS. In the present paper, sorption of NaC and NaTC by periodic mesoporous organosilicas with chemically immobilized β -CD was studied. It was established that introduction of oligosaccharide moieties in surface layer of silica sorbent leads to the substantial enhancement of BSs sorption. The most pronounced difference in NaC and NaTC sorption was registered in highly acidic medium ($pH \sim 2$) with different protolytic forms of BAs. Substantial increase of pH leads to the accumulation of cholate and taurocholate anions in solution and causes convergence of NaC and NaTC sorption values. Slight prevailing of NaC sorption on CD- NH_2 -MSN- C_{16} in comparison with NaTC which is observed at pH 5 and 7 was explained by differences in surface inclusion complexes stability. Sorption of BSs on synthesized silica materials was analyzed using

Freundlich, Redlich-Peterson, and BET models. An assessment of statistical error functions showed that the best fit for BSs sorption process is attained at BET model application. Obtained results let us assume formation of island-type supramolecular structures of BSs with β -CD-containing surface sorption centers in PBSs with pH 5.0 and 7.4.



ACKNOWLEDGEMENT. The work was performed with the financial support of the National Academy of Sciences of Ukraine within the state budget theme “Controlled functionalization of carbon and inorganic nanomaterials and physicochemistry of supramolecular systems and composites based on them”, State registration number – 0119U100272.

ВПОРЯДКОВАНІ МЕЗОПОРИСТІ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМИ З ХІМІЧНО ІММОБІЛІЗОВАНИМ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ДЛЯ СОРБЦІЇ СОЛЕЙ ЖОВЧНИХ КИСЛОТ

Н. В Роїк*, Л. О. Белякова

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164,
Україна*

** E-mail: roik_nadya@ukr.net*

Одержано мезопористі органокремнеземи типу МСМ-41 з поверхневими силанольними, 3-амінопропільними та β-циклодекстринвмісними групами золь-гель-конденсацією структуруютьовуючих силанів у присутності міцел довголанцюгової четвиртинної амонієвої солі за умов лужного каталізу та подальшого гідротермального оброблення. Синтезовані кремнеземні матеріали охарактеризовано з використанням методів низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та хімічного аналізу поверхневого шару. Показано, що додавання β-циклодекстринвмісного силану у реакційну суміш зумовлює формування кремнезему типу МСМ-41 із більшою питомою поверхнею та гексагонально впорядкованою однорідною мезопористою структурою. Сорбційну здатність синтезованих кремнеземних матеріалів відносно холату та таурохолату натрію було вивчено залежно від рН розчину та його концентрації. Встановлено, що сорбція зростає завдяки хімічній іммобілізації олігосахаридних груп у поверхневому шарі кремнезему та досягає максимальних значень у діапазонах

рН, де переважають молекулярні форми жовчних кислот. Експериментально одержані результати сорбції проаналізовано з використанням моделей Фрейндліха, Редліха – Петерсона та Брунауера – Еммета – Теллера. Доведено формування структур острівкового типу солей жовчних кислот з β-циклодекстринвмісними поверхневими сорбційними центрами завдяки кооперативним взаємодіям між молекулами сорбату.

Ключові слова: золь-гель-синтез; МСМ-41; хімічне модифікування; β-циклодекстрин; сорбція солей жовчних кислот.

REFERENCES

1. Dawson P.A., Karpen S.J. Intestinal transport and metabolism of bile acids. *J. Lipid Res.* 2015. **56**(6): 1085–1099.
2. Dołowy M. Separation of selected bile acids by TLC. IX. Separation on silica gel 60 and on silica gel 60F254 aluminum plates impregnated with Cu(II), Ni(II), Fe(II), and Mn(II) cations. *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* 2007. **30**: 405–418.
3. Pyka A., Dołowy M., Gurak D. Separation of selected bile acids by TLC. V. Influence of temperature on the separation. *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* 2005. **28**(4): 631–640.
4. Li T., Li J., Li H. Modified and convenient preparation of silica impregnated with silver nitrate and its application to the separation of steroids and terpenoids. *J. Chromatogr. A.* 1995. **715**: 372–375.
5. Zhu X.X., Brown G.R. A simple HPLC method for the analysis of bile acids. *Anal. Lett.* 1990. **23**(11): 2011–2018.
6. Vlasova N.N., Golovkova L.P. Effect of bile salts on adsorption of cholesterol on silica adsorbent. *Coll. J.* 2009. **71**(4): 474–479.

7. Sinha A., Basiruddin S.K., Chakraborty A., Jana N.R. β -Cyclodextrin functionalized magnetic mesoporous silica colloid for cholesterol separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. 7(2): 1340–1347.
8. Xu Z., Deng P., Tang S., Kuang D., Zhang F., Li J. Preparation of 2D molecularly imprinted materials based on mesoporous silicas via click reaction. *J. Mater. Chem. B*. 2014. 2: 8418–8426.
9. Ripatti P.O., Popova R.A., Kagan T.B., Bekhtereva Z.A. Spectrophotometric determination of bile acids. *Vopr. Med. Khim.* 1969. 15: 630–633. (In Russian)
10. O'Neil M.J. (ed.). *The Merck Index – An encyclopedia of chemicals, Drugs, and biologicals*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013.
11. Roda A., Hofmann A.F., Mysels K.J. The influence of bile salt structure on self-association in aqueous solution. *J. Biol. Chem.* 1983. 258: 6362–6370.
12. Roda A., Minutello A., Angellotti M.A., Finit A. Bile acid structure-activity relationship: evaluation of bile acid lipophilicity using I-octanol/water partition coefficient and reverse phase HPLC. *J. Lipid. Research* 1990. 31: 1433–1443.
13. Schönbeck C. Complexation kinetics of cyclodextrins with bile salt anions: energy barriers for threading of ionic groups. *J. Phys. Chem. B*. 2019. 123(46): 9831–9838.
14. Cabrer P.R., Alvarez-Parrilla E., Al-Soufi W., Meijide F., Nunez E.R., Tato J.V. Complexation of bile salts by natural cyclodextrins. *Supramol. Chem.* 2003. 15(1): 33–43.

Стаття надійшла 15.02.2023.

COMPARISON OF THE PROPERTIES OF CoW AND CoMo ALLOYS DEPOSITED BOTH FROM ALKALINE CITRATE AND CITRATE-PYROPHOSPHATE ELECTROLYTES

Yu. S. Yapontseva, T. V. Maltseva, V. S. Kublanovsky*

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine

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

The chemical composition, current efficiency and some properties of galvanic binary CoMo and CoW alloys, deposited from both alkaline citrate and citrate-pyrophosphate electrolytes, were studied. It is shown that the main difference between mono- and polyligand electrolytes is the mechanism of the electrodeposition process and the rate of passage of limiting stages preceding the formation of an electrochemically active complex. During electrolysis in a citrate solution, the limiting step is the mass transfer of $[\text{CoCit}_2]^{4-}$ complexes, while in the citrate-pyrophosphate one, the process proceeds with kinetic control, and the hydrodynamic regime does not significantly affect the content of metals and the rate of their deposition. The use of a polyligand electrolyte makes it possible to increase the current efficiency for CoW alloys from 32.1 to 45.5% in the convective mass transfer mode and from 5.9 to 35.7% in the diffusion transfer mode. During electrodeposition from citrate-pyrophosphate electrolytes of the same composition of alloys of two different refractory metals, it was found that the current efficiency of the CoMo alloy is on average 20% higher than that of CoW. It has been found that at a close value of the content of the refractory component in X-ray amorphous alloys, the differences in the magnetic and corrosion properties of the coatings are determined by the nature of the refractory metal. Thus, during electrodeposition from a polyligand electrolyte, CoMo alloys have M_s 300–380 $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ and H_c 60–72 Oe, while CoW alloys have M_s 22–45 $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ and H_c 50–70 Oe. Both types of alloys are characterized by M_r/M_s – 0.2–0.3. The properties of CoW alloys deposited from a monoligand citrate electrolyte approach hard magnetic materials with M_r/M_s – 0.6–0.7.

Key words: alloy, cobalt, tungsten, molybdenum, electrodeposition.

INTRODUCTION. The study of the processes occurring during the formation of electrolytic alloys of refractory metals with metals of the iron subgroup receives much attention

from researchers. First of all, that is to obtain information about the composition and structure of coatings those are deposited from solutions of various complex compositions, as well

as to determine the dependence of functional properties of the alloys on electrodeposition conditions. The functional properties of such coatings are very diverse [1, 2], but the most demanded for industry are heat resistance, hardness, and corrosion resistance [3–5].

It is known that for the formation of alloys, it is necessary to bring the precipitation potentials of two metals closer, i.e., in our case, to increase the overvoltage of cobalt precipitation due to the formation of a strong complex compound in the solution [6]. The search for new and better complexing agents for this process is associated with the impossibility of foreseeing the impact that a previously unused complexing agent or a mixture of already studied coatings will have on the composition and quality of coatings, since no correlation has yet been found between the parameters of the metal complex of the iron subgroup (size, spatial configuration, stability constant) and alloy parameters (composition, crystal structure and physicochemical properties).

The conditions for electrodeposition of binary alloys of refractory metals with metals of the iron subgroup are considered in detail by the authors of [7]. Among the electrolytes that are considered promising for the deposition of alloys with tungsten and molybdenum, one can single out citrate [8], pyrophosphate [9, 10], and alkaline polyligand electrolytes containing organic complex polyhydroxy acids (salts) with carboxyl groups; indicated by the authors of [7], alkalization of the solution with ammonia also leads to a change in the complex composition of the electrolyte. An important feature of multicomponent complex electrolytes is the possibility of the formation of polymetallic and/or polyligand complexes in the bulk of the solution, which can also signi-

ficantly affect the kinetics of alloy deposition.

The citrate-pyrophosphate electrolyte proposed by us combines the advantages of citrate and pyrophosphate electrolytes and makes it possible to obtain functional coatings of the required quality with a high deposition rate. Coatings are deposited with a rather high content of refractory metal and higher values of current output compared to citrate electrolyte [11, 12]. The authors of works on the electrodeposition of binary alloys of metals of the iron subgroup with tungsten [13] showed that coatings containing 17–24 at.% tungsten have the highest corrosion resistance. This ratio of components approximately corresponds to the composition of the Co_3W intermetallic phase. Also important is the transition from the polycrystalline to the amorphous structure of the coatings, which occurs when exactly this concentration of tungsten is reached in the binary alloy.

The purpose of the work is electrochemical synthesis, study of the composition, structure and physicochemical properties of binary alloys of cobalt with tungsten and molybdenum, depending on the complex composition of the electrolytes and the hydrodynamic regime.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULT. CoW alloys were deposited from both alkaline electrolytes (solution pH 9.0): citrate (Cit) and citrate pyrophosphate (Cit-PPi), CoMo alloys were deposited from alkaline Cit-PPi electrolyte. Coatings were obtained in a thermostated cell in a galvanostatic mode using a direct current source LIPS-35 under natural convection conditions, as well as with stirring (magnetic stirrer rotation speed 300 rpm). A copper plate with an area of 1 cm² was used as the working electrode; platinum was the anode.

Table 1.

Composition of electrolytes for electrodeposition of alloys, mol·l⁻¹

For alloy	CoSO ₄	Na ₂ WO ₃	Na ₂ MoO ₄	Na ₃ Cit	K ₂ PO ₄	Na ₂ SO ₄
CoW	0.1	0.2	–	0.2	–	0.3
CoW	0.1	0.2	–	0.2	0.2	0.3
CoMo	0.1	–	0.02	0.2	0.2	0.3

The citrate-pyrophosphate electrolyte was prepared by adding a solution of potassium pyrophosphate to an already prepared citrate electrolyte at a temperature of 70 °C. Then the pH was adjusted to a value of 9.0.

The morphology and chemical composition of samples were studied by using a JSM-6700F field emission scanning electron microscope equipped with a JED-2300 energy-dispersive spectrometer (JEOL). The operating conditions were as follows: 20 kV accelerating voltage, 0.75 nA beam current, 1 μm beam size. The counting time for EDS analyses was 60 s. Pure Co and Re were used as standards. The raw counts (Co,Kα; W,Lα; Mo,Lα) were corrected for matrix effects with a ZAF algorithm implemented by JEOL. Three to five spots per each sample were analyzed.

X-ray patterns were recorded on a diffractometer (DRON-3.0) with the Bragg-Brentano geometry and using Cu-K radiation (= 1.54183 Å) operating at 30 kV and 30 mA at a constant scan rate of 0.02–2 s⁻¹. The study of corrosion was carried out by voltammetry. These measurements were carried out using an MTech PGP-550F potentiostat-galvanostat [13] in a 1M KOH solution at a temperature of 20 ± 1 °C in a cell assembled by a working copper electrode, a silver reference electrode, and an auxiliary electrode, which is a plati-

num grid. Voltammetric studies of corrosion included of obtaining cathodic and anodic polarization curves with a potential sweep rate of 1.0 mV s⁻¹. As a result of the analysis of polarization measurements in the region of stationary potential (±100 mV), the corrosion resistance was calculated.

Magnetic properties of the obtained deposits were determined using a magnetometer with a vibrating sample in magnetic fields up to 2 T in SI units (20 kG in Gaussian-cgs units) at room temperature.

Fig. 1 shows the results of studying the chemical composition and current efficiency for CoW alloys and its components during electrodeposition from Cit and Cit-PPI electrolytes at a deposition current density of 10 mA·cm⁻² both in the mode of convective mass transfer (with intensive stirring) and under conditions of natural diffusion, as well as the composition and current efficiency during the electrodeposition of CoMo alloys from Cit-PPI-electrolyte under different hydrodynamic conditions. Based on previous studies on the electrodeposition of CoW alloys from a polyligand Cit-PPI electrolyte under conditions of intensive mixing, it is known that CoW alloys contain 22–25 at. % tungsten over the entire range of deposition current densities studied [15].

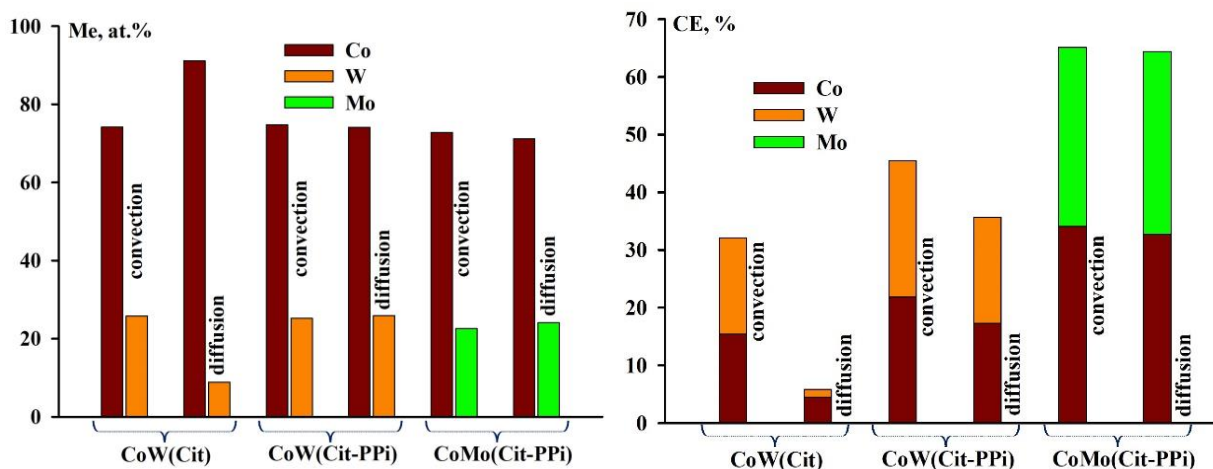


Fig. 1. Dependence of the chemical composition (a), current efficiency of the CoW and CoMo alloys, as well as their components (b) on the deposition conditions.

Let us consider the effect of intense mechanical mixing on the chemical composition and current efficiency of CoW alloys at deposition from these electrolytes. A comparison of mono- and polyligand electrolytes was carried out to demonstrate the key role of the composition of cobalt complexes on the formation of an electrolytic alloy. It is known that $[\text{CoCit}_2]^{4-}$ complexes predominate in an alkaline (pH 9.0) citrate electrolyte with a twofold excess of the ligand [16, 17]. When electrolysis is carried out in such an electrolyte, the overvoltage of cobalt evolution becomes greater than the overvoltage of hydrogen [18] so that it is not possible to obtain a coating of metallic cobalt in an amount sufficient for gravimetric determination of the current efficiency, while the deposit turns out to be loose. Probably, in an alkaline citrate electrolyte, not only tungsten, but also cobalt can't be individually reduced to metal. These metals are capable of being reduced only simultaneously with the formation of an electrolytic alloy. Since cobalt is in solution in the form of very strong complex compounds with

citrate, the formation of bimetallic complexes in the volume of the solution is unlikely, but the result obtained indirectly confirms the hypothesis that reduction occurs from complex compounds formed precisely on the electrode surface [19].

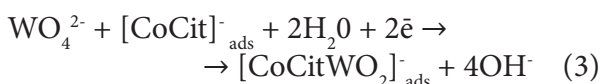
During the deposition of the CoW alloy from a citrate electrolyte, the mass transfer regime has a significant effect on the composition of the resulting alloys: the tungsten content in the coating (9 at.%) and the current efficiency of the alloy (6 at.%) in the absence of forced convection are much lower than when the electrolyte is stirred (23 and 33 at.%, respectively). Based on the mechanism of induced co-deposition of the metals presented in [19], the necessary condition for the formation of electroactive complexes on the surface is the presence of $[\text{CoCit}]^-$ particles, which can be formed as a result of dissociation of the adsorbed $[\text{CoCit}_2]^{4-}$ complex on the cathode surface according to equation (1):



During electrodeposition from a citrate-pyrophosphate electrolyte, convection in the electrolyte has practically no effect on its chemical composition, but contributes to an increase in the current efficiency of the alloy up to 35.7%. A feature of the polyligand electrolyte is the formation of a cobalt complex $[\text{Co}(\text{PPi})(\text{Cit})]^{5-}$, as was shown in [20]. Thus, for the formation of the $[\text{CoCit}]^-$ complex, it is necessary to dissociate the adsorbed complex on the electrode surface according to reaction (2):



After that, in both cases, it becomes possible to form an electroactive complex according to reaction (3):



Taking into account the fact that the $[\text{WO}_4]^{2-}$ concentration is high, and $[\text{CoCit}]^-$ is formed directly on the surface (1), the low current efficiency in the citrate electrolyte in the natural convection mode can be explained with the diffusion of cobalt citrate complexes $[\text{CoCit}_2]^{4-}$, with the rate of reaction (1), or with a large number and insufficiently fast removal of the formed bubbles of gaseous hydrogen, blocking the active centers of the surface.

When comparing alloys of two refractory metals, it should also be noted that the current efficiency of the CoW alloy is lower than that of the CoMo alloy during convective mass transfer in a polyligand electrolyte and even lower at deposition in a monoligand electrolyte. Such a difference may be due to the nature of the refractory metal, its concentration in the electrolyte, and its electrocatalytic activity in the hydrogen evolution reaction. It was shown in [21] for the electrodeposition of CoMo al-

loys that an increase in the concentration of molybdate ions in a solution and a change in the ratio of metal concentrations from Co: Mo = 5:1 to Co: Mo = 1:1 leads to a significant decrease in the current efficiency of the alloy. Therefore, based on the analogy of the properties and deposition processes of these metals, it can be assumed that with a 10-fold excess of tungstate ions compared to the content of molybdate ions (in deposition electrolytes), a decrease in the current efficiency of the CoW alloy is also possible.

On fig. 2 shown that the CoW coating deposited from the Cit electrolyte under natural convection conditions is smoother and has almost no spherulites. Coatings deposited from a polyligand electrolyte are more stressed and cracked.

The main problem of electrolytic alloys of molybdenum is significant internal stresses in coatings, which lead to cracking [22, 23]. To solve this problem, several options have been proposed: the addition of surfactants [24, 25], the usage of pulsed electrolysis [26], the selection of fundamentally different deposition electrolytes [27], and the use of a constant magnetic field [28, 29].

Comparing the cracking of CoMo coatings deposited at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in natural and forced convection, we can draw a similar conclusion that a coating growing at a slower rate is less stressed. On the diffraction patterns shown in Fig. 3, it is shown that, regardless of the mass transfer regime and the complex composition of electrolytes (for the CoW alloy), all coatings are X-ray amorphous. When the same amount of electricity is passed, the CoW coatings from the alkaline citrate electrolyte, which are released with a small current efficiency, are deposited in a small thickness,

and therefore, sharp peaks related to copper can be seen in the diffraction pattern. Only for the CoMo alloy deposited from the Cit-PPI electrolyte, a peak of the Co_3Mo intermetallic

compound is observed. The broad peak observed for all samples in terms of the diffraction angle also corresponds to the formation of Co_3Mo and Co_3W intermetallic compounds.

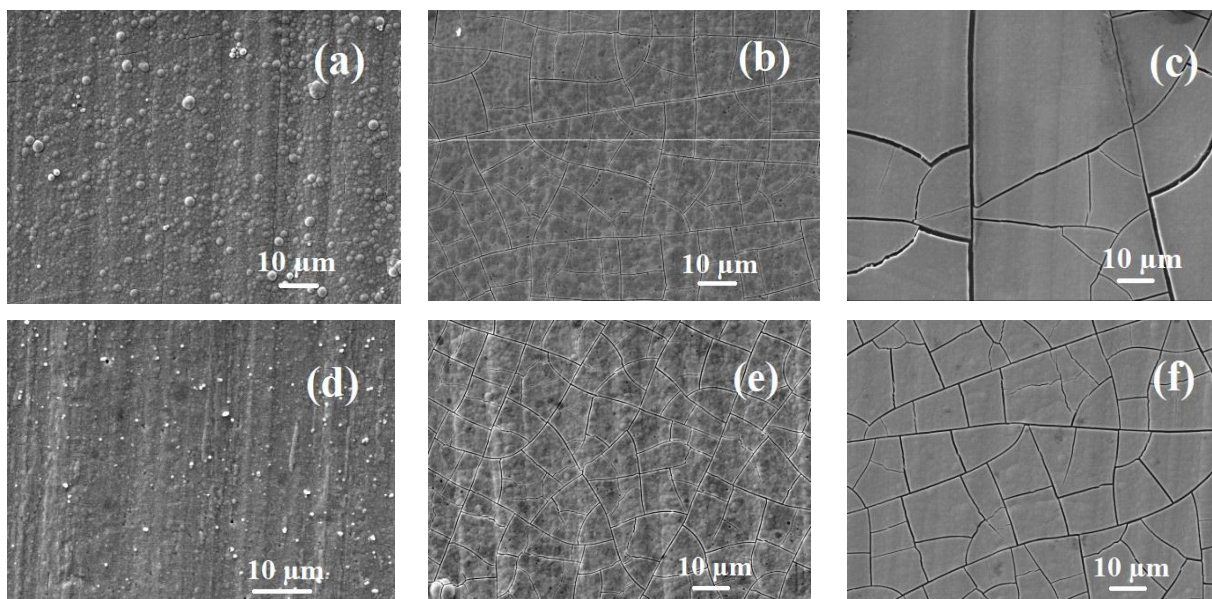


Fig. 2. Surface morphology of CoW alloy coatings deposited from Cit (a, d) and Cit-PPI (b, e) electrolytes, as well as CoMo alloys (c, f) in the convective mass transfer mode (a, b, c) and without mixing (d, e, f).

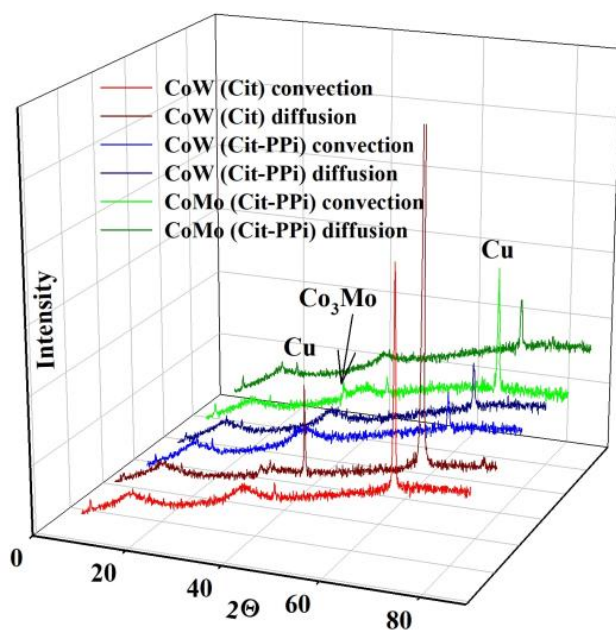


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CoW and CoMo alloys coatings deposited from Cit and Cit-PPI electrolytes under various mass transfer conditions.

The dependences obtained in the study of the influence of the mass transfer mode and the conditions of deposition of coatings by tungsten and molybdenum alloys with cobalt on their magnetic properties are shown in Fig. 4.

It can be seen from the results that, despite the similarity of the chemical composition and structure, the coatings deposited from electrolytes of different complex compositions have fundamentally different magnetic properties.

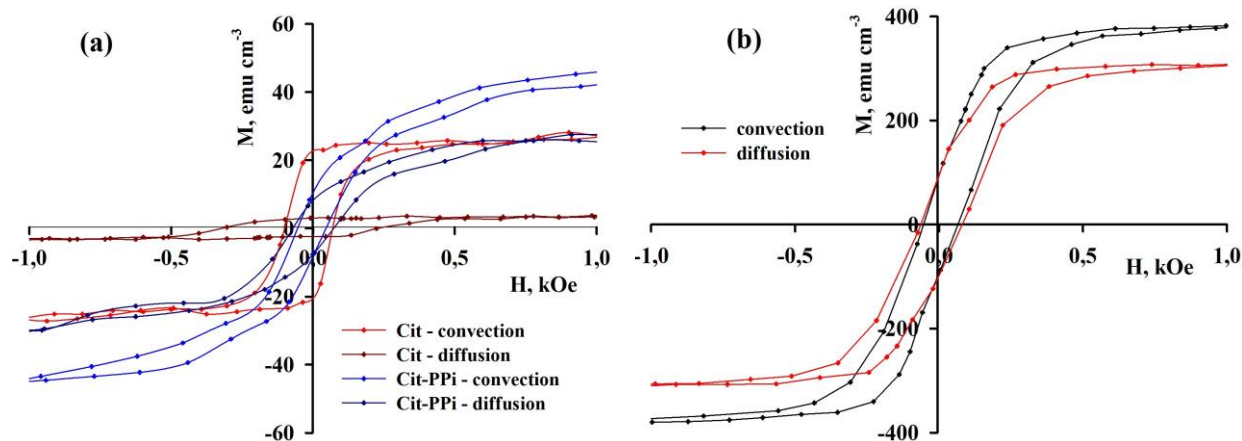


Fig. 4. Magnetic hysteresis loops for CoW(a) and CoMo(b) alloys.

Table 2.

Magnetic hysteresis parameters of CoW and CoMo alloys.

Parameter	CoW-Cit		CoW-Cit-PPi		CoMo-Cit-PPi	
	stirring	diff.	stirring	diff.	stirring	diff.
M_s , emu·cm ⁻³	30	3.8	45	22	380	300
H_c , Oe	85	275	50	70	72	60
M_r/M_s	0.73	0.61	0.20	0.37	0.25	0.32

First of all, it should be noted that the saturation magnetization of molybdenum alloys M_s (300–380 emu cm⁻³) is an order of magnitude higher than that of tungsten alloys. Such alloys reach saturation magnetization in low strength fields, have a relatively low coercive force (60–72 Oe), and are classified as magnetically soft materials in terms of their properties. In addition, the saturation magnetization of all coatings obtained by mixing is significantly higher than for alloys deposited under

natural diffusion conditions. For CoW alloys, there is also a difference between the properties of coatings deposited from electrolytes of different complex compositions. For example, the coatings obtained in the Cit electrolytes are distinguished by a significantly higher coefficient of loop rectangularity, i.e., their properties are close to those of hard magnetic materials. Particularly distinguished is the alloy deposited under natural convection and having the lowest tungsten content, the

properties of which are closest to those of pure cobalt.

The magnetic properties of electrolytic cobalt depend on its crystal structure [30] and, consequently, on the conditions of deposition and composition of electrolytes. The coercive force of cobalt coatings varies over a wide range: from 15 Oe for amorphous films to 380 Oe for coatings with an hcp structure and a preferred (002) orientation. The high coercive force and

the rectangular shape of the hysteresis loop indicate that coatings with the crystal lattice of hcp are deposited from the citrate electrolyte, but the size of the crystals (2–3 nm) does not make it possible to accurately identify and confirm this assumption by XRD.

The corrosion resistance of coatings deposited at current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ in a corrosion solution of 1M KOH are presented in table. 3.

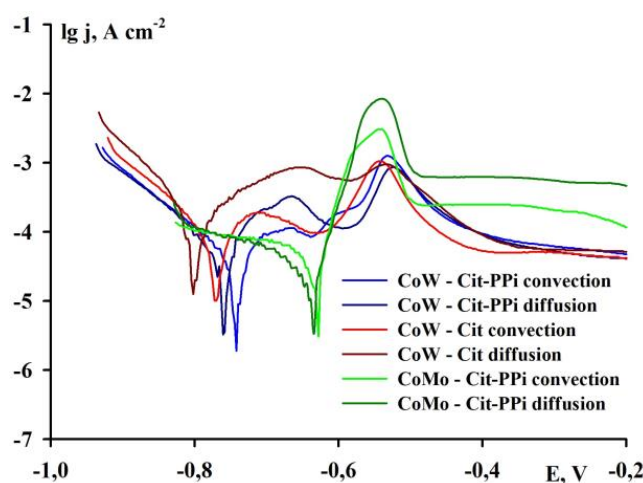


Fig. 5. Voltammetric curves of corrosion of alloys in a solution of 1M KOH.

Table 3.

Corrosion resistance of coatings with CoW and CoMo alloys.

Parameter	CoW-Cit		CoW-Cit-PPI		CoMo-Cit-PPI	
	stirring	diff.	stirring	diff.	stirring	diff.
$-E, \text{B}$	-0.772	-0.801	-0.742	-0.760	-0.627	-0.637
$-\lg j_{\text{corr}}, \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	4.9	4.1	4.6	4.5	4.7	4.9
$R, \text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	3.6	0.9	3.0	2.4	3.3	3.6

It can be noted that during the deposition of alloys from polyligand electrolytes, the mass transfer regime has practically no effect on the corrosion resistance of the alloys. In terms of their corrosion resistance, alloys deposited from the same electrolyte, but in different hydrodynamic conditions, are very

similar to each other. The only exception is the coating containing the least amount of refractory component and being the least corrosion resistant. It should also be noted that tungsten alloys are more prone to passivation in an alkaline solution than molybdenum alloys.

CONCLUSIONS.

– The composition of cobalt complexes in solution plays a key role in the formation of electroactive particles on the cathode. In a polyligand electrolyte, the deposition of metals proceeds with kinetic control, regardless of the presence or absence of mechanical mixing. The deposition rate of alloys under these conditions is much higher, with a slight increase in the cracking of the coatings, which is typical for such alloys.

– In alkaline citrate electrolyte, the hydrodynamic regime has the greatest influence on the chemical composition and current efficiency of CoW alloys. Thus, the amount of tungsten in the alloy during stirring increases 3 times, and the current efficiency of the alloy increases 6 times compared to natural convection mode.

– All obtained coatings are X-ray amorphous and it is not depend on the conditions of deposition and the content of the refractory component

– Given the close chemical composition and structure of the coatings, the differences in magnetic and corrosion properties can be attributed to the influence of the nature of the refractory metal: for example, molybdenum alloys are magnetically soft materials, and tungsten alloys are close to magnetically hard.



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

ПОРІВНЯННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПЛАВІВ CoW ТА CoMo, ОСАДЖЕНИХ ІЗ ЛУЖНОГО ЦИТРАТНОГО ТА ЦИТРАТНО-ПІРОФОСФАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТІВ

**Ю. С. Японцева*, Т. В. Мальцева,
В. С. Кублановський**

*Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142,
Україна
e-mail: juliya_yar@ukr.net*

У роботі вивчено хімічний склад, вихід за струмом, властивості бінарних сплавів CoMo та CoW, що осаджені з лужного цитратного (Cit) та цитратно-пірофосфатного (Cit-PPi) електролітів. Показано, що основна відмінність моно- та полілігандних електролітів полягає у механізмі процесу та швидкості проходження лімітуючих стадій, що передують утворенню електрохімічно активного комплексу. При електролізі в цитратному розчині лімітуючою стадією є масоперенесення комплексів $[\text{CoCit}_2]^{4-}$, а в цитратно-пірофосфатному – процес проходить із кінетичним контролем, завдяки чому гідродинамічний режим незначно впливає на вміст металів та швидкість їхнього осадження. При цьому покриття сплавами, які осаджуються з меншою швидкістю, є менш тріщинуватими та напруженими.

Незалежно від режиму масопереносу та комплексного складу електролітів покриття сплавами є рентгеноаморфними. Широкий пік, що спостерігається для всіх зразків за величиною кута дифракції, відповідає утворенню інтерметалідів Co_3Mo та Co_3W .

Знайдено, що при близькому значенні вмісту тугоплавкого компонента в рентгеноаморфних сплавах відмінності в магнітних та корозійних властивостях покриттів визначаються природою тугоплавкого металу. Намагніченість насичення сплавів молібдену Ms ($300\text{--}380\text{ етл}\cdot\text{см}^{-3}$) є значно вищою, ніж сплавів вольфраму. Такі сплави досягають намагніченості насичення в полях малої напруженості, мають відносно низьку коерцитивну силу ($60\text{--}72\text{ Ое}$) та за своїми властивостями належать до магніто-м'яких матеріалів. Крім цього, намагніченість насичення всіх покриттів, отриманих при перемішуванні, є значно вищою, ніж для сплавів, осаджених за умов природної дифузії. Для сплавів CoW також спостерігається відмінність між властивостями покриттів, що осажені з електролітів різного комплексного складу. Так, покриття, отримані в Сіт-електроліті, відрізняються значно більшим коефіцієнтом прямокутності петлі, тобто за своїми властивостями наближаються до магнітотвердих матеріалів. Особливо виділяється сплав, що був осаджений за умов природної конвекції та має найменший вміст вольфраму, властивості якого найбільш близькі до властивостей чистого кобальту. За своєю корозійною стійкістю сплави, що осажені з одного електроліту, але в різних гідродинамічних режимах, є дуже схожими між собою. Виняток становить лише покриття, що містить найменшу кількість тугоплавкого компонента та є найменш корозійностійким. Слід зазначити, що сплави вольфраму більше схильні до пасивації в лужному розчині, ніж сплави молібдену.

Ключові слова: сплав, кобальт, вольфрам, молібден, електроосадження.

REFERENCES

1. Zhou Q.F., Lu L.Y., Yu L.N., Xu X.G., Jiang Y. Multifunctional Co–Mo films fabricated by electrochemical deposition. *Electrochimica Acta*. 2013. **106**: 258.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.094>
2. Shetty S., Mohamed Jaffer Sadiq M., Bhat D.K., Hegde A.C. Electrodeposition and characterization of Ni–Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis. *J. Electroanal. Chem.* 2017. **796**: 57.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.002>
3. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Shipkova I.G., Zyubanova S.I. Nanostructured magnetic films based on iron with refractory metals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. **475**: 115.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.11.104>
4. Vernickaite E., Cesiulis H., Tsyntaru N. Evaluation of corrosion and tribological behavior of electrodeposited tungsten alloys. *Proceedings of 9th International Scientific Conference*. 2018. 207–214.
<https://doi.org/10.15544/balttrib.2017.36>
5. Vernickaite E., Tsyntaru N., Cesiulis H. Electrodeposition and Corrosion Behavior of Nanostructured Cobalt-Tungsten Alloys Coatings. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. 2016. **94**: 313.
<https://doi.org/10.1080/00202967.2016.1220071>
6. Zangari G. Electrodeposition of Alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. *Coatings*. 2015. **5**: 195–218.
<https://doi.org/10.3390/coatings5020195>
7. Eliaz N., Gileadi E. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals, in: C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Aldeco (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*. Springer, New York. 2008. **42**: 191 (Chapter 4).
DOI: 10.1007/978-0-387-49489-0_4
8. Vernickaite E., Tsyntaru N., Cesiulis H. Electrodeposition and corrosion behaviour of

- nanostructured cobalt-tungsten alloys coatings. *Transactions of the IMF*. 2016. **94**(6): 313–321.
9. Krasikov A.V., Krasikov V.L. Mechanism of Nickel-Tungsten Alloy Electrodeposition from Pyrophosphate Electrolyte. *Bull. SPbSIT*. 2016. **36**: 12.
DOI:10.15217/issn1998984-9.2016.36.12
 10. Su C., Sa Z., Liu Y., Zhao L., Wu F., Bai W. Excellent Properties of Ni-15 wt.% W Alloy Electrodeposited from a Low-Temperature Pyrophosphate System. *Coatings*. 2021. **11**: 1262.
<https://doi.org/10.3390/coatings11101262>
 11. Kublanovsky V.S., Yapontseva Yu.S. Electrocatalytic Properties of Molybdenum and Tungsten Alloys in the Hydrogen Evolution Reaction, Chapter 5 in “Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution – Theory to Design”, IntechOpen. 2018: 95.
DOI: 10.5772/intechopen.79058
 12. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapotseva Yu., Gromova V. Corrosion properties of coated cobalt-molybdenum deposited from citrate-pyrophosphate electrolytes. Physical and chemical mechanics of materials, spec. issue #8. “*Problems of corrosion and anti-corrosion protection of materials*”. Lviv. 2010. **8**: 343.
 13. Vernickaite E., Tsyntsaru N., Sobczak K., Cesiulis H. Electrodeposited tungsten-rich Ni-W, Co-W and Fe-W cathodes for efficient hydrogen evolution in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 2019. **318**: 597.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.087>
 14. Patsai I.O. Potentiostat-galvanostat MTech PGP-550F.
<http://chem.lnu.edu.ua/mtech/devices.htm>
 15. Yapontseva Y.S., Dikuser A.I., Kyblanovskii V.S. Study of the composition, corrosion, and catalytic properties of Co-W alloys electrodeposited from a citrate pyrophosphate electrolyte. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*. 2014. **50**: 330.
<https://doi.org/10.3103/S1068375514040139>
 16. Kotsakis N., Raptopoulou C. P., Tangoulis V., Terzis A., Giapintzakis J., Jakusch T., Kiss T., Salifoglou A. Correlations of synthetic, spectroscopic, structural, and speciation studies in the biologically relevant cobalt(II)-citrate system: The tale of the first aqueous dinuclear cobalt(II)-citrate complex [J]. *Inorganic Chemistry*. 2003. **42**(1): 22. DOI:10.1021/ic011272l
 17. Matzapetakis M., Dakanali M., Raptopoulou C. *et al.* Synthesis, spectroscopic, and structural characterization of the first aqueous cobalt(II)-citrate complex: toward a potentially bioavailable form of cobalt in biologically relevant fluids. *JBIC*. 2000. **5**: 469.
<https://doi.org/10.1007/PL00021448>
 18. Liu Y., Li Yi., Wang W. Electrochemical reduction process of Co(II) in citrate solution. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2014. **24**: 876.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63138-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63138-1)
 19. Podlaha E. J., Landolt D. Induced Codeposition: III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt, and Iron *J. Electrochem. Soc.* 1997. **144**: 1672. DOI 10.1149/1.1837658
 20. Nikitenko V.M., Yapontseva Yu.S., Kublanovsky V.S. Determination of Polyligand Complexes of Cobalt (II) with Citrate and Pyrophosphate Ions. *UCJ*. 2022. **88**(4): 113.
doi: 10.33609/2708-129X.88.04.2022.113-122
 21. Kublanovskii V.S., Yapontseva Y.S., Troshchenkov Y.N., *et al.* Corrosion and magnetic properties of electrolytic Co-Mo alloys. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010. **83**: 440.
<https://doi.org/10.1134/S1070427210030134>
 22. Pellicer E., Gómez E., and Vallés E. Use of the Reverse Pulse Plating Method to Improve the Properties of Cobalt-Molybdenum Electrodeposits. *Surf. Coatings Technol.* 2006. **201**: 2351.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.011>
 23. Cesiulis H., Tsyntsaru N., Budreika A., Skridaila N. Electrodeposition of CoMo and CoMoP Alloys from the Weakly Acidic Solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. 2010. **46**: 406.
<https://doi.org/10.3103/S1068375510050030>
 24. Prasad S., Marinho F. A., and Santana F. S.

- M. Control and Optimization of Baths for Electrodeposition of Co-Mo-B Amorphous Alloys. *Brazilian J. Chem. Eng.* 2000. **17**: 423. DOI:10.1590/S0104-66322000000400007
25. Zhou Q., Ge H., Wei G., and Wu Q. Influence of Bath Composition on the Electrodeposition of Cobalt-Molybdenum Amorphous Alloy Thin Films. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing, Miner. Metall. Mater.* 2008. **15**: 611. [https://doi.org/10.1016/S1005-8850\(08\)60114-0](https://doi.org/10.1016/S1005-8850(08)60114-0)
26. Yermolenko I. Y., Ved' M. V., Sakhnenko N. D., Sachanova Y. I. Composition, Morphology, and Topography of Galvanic Coatings Fe-Co-W and Fe-Co-Mo. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. **12**: 352. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2128-3>
27. Vernickaitė E., Bersirova O., Cesiulis H., and Tsyntsaru N., Design of Highly Active Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction Based on Mo-Rich Alloys Electrodeposited from Ammonium Acetate Bath. *Coatings*. 2019. **9**: 85. <https://doi.org/10.3390/coatings9020085>
28. Aaboubi O. and Msellak K. Magnetic Field Effects on the Electrodeposition of CoNiMo Alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **396**: 375. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.164>
29. Yapontseva Yu., Kublanovsky V., Maltseva T., Gorobets O., Gerasimenko R., Troshchenkov Yu., Vyshnevskiy O. Effect of Magnetic Field on Electrodeposition and Properties of Cobalt Superalloys. *Journal of the Electrochemical Society*. 2022. **169**: 062507. DOI 10.1149/1945-7111/ac7898
30. García-Torres J., Gómez E., Vallés E. Modulation of magnetic and structural properties of cobalt thin films by means of electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* 2009. **39**: 233. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9661-9>

Стаття надійшла 13. 02. 2023.

КАТАЛІЗ СПОЛУКАМИ ФОСФОРУ І КРЕМНІЮ У СИНТЕЗІ АНІЛІДІВ ОКСИНАФТОЙНИХ КИСЛОТ

Л. Я. Штейнберг

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

Каталіз сполуками фосфору P(III) і кремнію Si(IV) при ацилюванні аніліну 3-окси-2-нафтоїною, 1-окси-2-нафтоїною, 2-окси-1-нафтоїною та 1-окси-4-нафтоїною кислотами призводить до отримання анілідів відповідних оксинафтоїних кислот у м'яких умовах (*орто*-ксилол, 146.5–147 °C) практично з кількісним виходом.

Серед P(III) активними каталізаторами виявилися трихлорид та трибромід фосфору; фосфориста, 1-оксиетилідендифосфонова, пірофосфориста, та метафосфориста кислоти; триметил-, диметил- та диетилфосфіти; фосф(III)азан; серед Si(IV) – активні трихлор(метил)силан, дихлор(етил)силан, дихлор(диметил)силан, тетрачлорсилан і тетраетоксисилан.

Каталізатори застосовували в кількості всього лише 2% мольн. від оксинафтоїної кислоти, що у 15–35 разів менше, ніж загальноприйняте використання тих самих сполук як конденсуючих агентів у синтезі ариламідів карбонових кислот.

Практично не виявляють каталітичної активності сполуки P(V), хлористий тіоніл та хлористий сульфурил.

Наявність каталітичної активності тільки у сполук P(III), здатних утворювати в реакційній масі фосфористу кислоту, не суперечить раніше запропонованому для реакції заміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується PCl_3 , механізму $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу.

Загалом застосування як каталізаторів сполук P(III) і Si(IV) при отриманні анілідів оксibenзойних і оксинафтоїних кислот вдало доповнює ряд каталізаторів на основі сполук Ti(IV), які використовували раніше при утворенні анілідів заміщених бензойних і нафтоїних кислот (що не містять ароматично зв'язаної оксигрупи), дозволяючи створити універсальний метод їхнього синтезу.

Ключові слова: трихлористий фосфор, фосфориста кислота, чотирихлористий кремній, оксинафтоїні кислоти, аніліди оксинафтоїних кислот, анілін, каталіз.

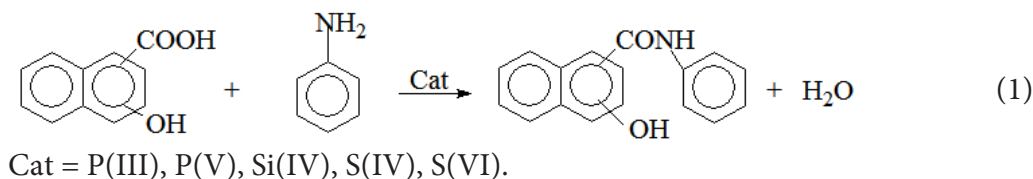
ВСТУП. Ариламід оксинафтойних кислот (ОНК) широко використовують в азодному фарбуванні, у виробництві органічних пігментів [1], як медичні препарати [2,3] і пестициди [4].

Традиційний метод їхнього отримання – це взаємодія ОНК з ароматичними амінами в неполярних органічних розчинниках за присутності стехіометричних кількостей, а часто і надлишку (35–50 % мольн. стосовно ОНК), конденсуючих агентів (КА), що містять хлор (PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , COCl_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , SiCl_4) [1,5]. За його реалізації в промисловості виділяється значна кількість хлористого водню, що викликає сильну корозію обладнання та вимагає нейтралізації та/або уловлювання [6]. Інколи є необхідним складне поступове дозування КА [7], а також содове розварювання кінцевої реакційної маси і промивання великою

кількістю води, щоб відокремити продукти їхніх перетворень від цільових речовин, що утворюються [8].

Раніше встановлено [9], що кількість PCl_3 можна зменшити лише до 2% мольн. від 3-окси-2-нафтойної кислоти (3-О-2-НК) і отримати її анілід у процесі взаємодії цієї кислоти та аніліну в *орто*-ксилолі з виходом 98%. Цей метод синтезу має кілька переваг і вирішує ключові проблеми «зеленої» хімії [10], такі як одностадійна конденсація без попередньої активації карбонової кислоти хлоруючими КА, значне зниження кількості токсичних побічних продуктів, що утворюються, і відсутність їхньої трудноюїстою і небезпечною утилізації.

Мета цього дослідження – вивчення каталізу сполуками фосфору та інших неметалів у реакції ОНК з аніліном, розроблення уніфікованого методу синтезу їхніх анілідів:



ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Анілін, 3-О-2-НК, 1-окси-2-нафтойну (1-О-2-НК), 2-окси-1-нафтойну (2-О-1-НК) та 1-окси-4-нафтойну (1-О-4-НК) кислоти; *орто*-ксилол, диетилфосфіт, трифенілфосфін, трихлористий, трибромистий і п'ятихлористий фосфор; хлорокис та пентаоксид фосфору, трифенілфосфат, трибутилфосфат, 1-оксиетилідендифосфонову (OEDP), фосфорну, фосфористу та метафосфористу ($(\text{HPO}_2)_n$) кислоти; фосф(III)азан ($\text{PhN}=\text{PNHPh}$)₂, гексахлорциклофосфазотрієн (PNCl_2)₃, октахлорциклофосфазотетраєн (PNCl_2)₄, хлористоводневий ані-

лін, гексаметилфосфортриамід, сірчану кислоту, тетрабутоксититан (ТБТ) очищували і використовували як у роботах [9, 11, 12]. Пірофосфористу кислоту синтезували та ідентифікували за т. пл. (38–39 °С) згідно [13]. Дифенілхлорфосфат, диметилфосфіт, пірофосфорну кислоту, триметилфосфіт, дихлорфенілфосфат, хлористий сульфуріл, дихлорметилфенілсилан, трихлорметилсилан, хлористий тіоніл, дихлордиметилсилан, тетраетоксисилан, тетрачлорсилан, бензімідазол, піридин, β-піколін, триетаноламін, бромистоводневий анілін, хлориди кальцію та магнію виробництва компаній Merck,

Sigma Aldrich, Alfa Aesar і Starshine Chemical Ltd. Со. використовували як такі. Додатково піддавали зневодненню хлорид кальцію при нагріванні до 200 °С і фосфористу кислоту при витримюванні над силікагелем. Фосфіт аніліну ($\text{PhNH}_3^+\text{O}_2(\text{H})\text{POH}$) отримували та аналізували за методикою, описаною в роботі [14].

Отримання анілідів ОНК. У колбу, з насадкою Діна – Старка, заповненою *орто*-ксилолом; зворотним холодильником, завантажували 2.97 г (31.92 ммоль) аніліну, 5.0 г (26.6 ммоль) ОНК, 40 см³ *орто*-ксилолу, нагрівали масу до 40–45°C до повного розчинення ОНК, додавали 0.532 ммоль каталізатора (PCl_3 застосовували у вигляді 20%-ного розчину в *орто*-ксилолі), швидко нагрівали масу до кипіння (146.5–147 °С), витримували певний час, інтенсивно відганяючи азеотроп вода – *орто*-ксилол для зсуву рівноваги у бік продуктів реакції. Потім масу охолоджували до 30–40 °С, відганяли під вакуумом *орто*-ксилол і анілін, що не прореагував, промивали осад 20 см³ розчину соляної кислоти, 40 см³ содового розчину, 20 см³ води, відфільтровували і сушили залишок за 120 °С. З об'єднаного водно-содового фільтрату підкисленням соляною кислотою до рН=1 виділяли ОНК, що не прореагувала, промивали її водою, сушили за 105–110 °С. Точність вимірів становила $\pm 1.0\%$ абсолютних. Інтенсивність та рівномірність кипіння реакційної маси контролювали, підтримуючи температуру теплоносія в бані на рівні 159.0 °С, як у роботі [11].

Ідентифікацію отриманих продуктів проводили за т. пл., порівнюючи з літературними даними; методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, елементним аналізом. Т. пл. син-

тезованих анілідів ОНК (т. пл., °С, ОНК, літературне джерело): 246–248, 3-О-2-НК [7]; 172–173, 2-О-1-НК [4]; 155–156, 1-О-2-НК [1]; 145–146, 1-О-4-НК [15].

Спектри ЯМР¹H реєстрували на спектрометрі Varian MR-400 (400 МГц) у дейтерованому ДМСО або CDCl_3 за 25°C, як внутрішній стандарт застосовували тетраметилсилан. ІЧ-спектри записували на приладі Specord UR-75 у таблетках KBr. Т. пл. визначали на приладі Кофлера НМК.

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

На прикладі реакції (1) 3-О-2-НК з аніліном вивчили каталітичну активність різних сполук фосфору, які використовують зазвичай як водовіднімаючі засоби і КА [1], а також їхніх сумішей з можливими активаторами амідуювання, обраними згідно даних [16–18] (табл.).

В усіх дослідах, крім аніліду 3-О-2-НК, з реакційної маси виділено анілін та вихідну 3-О-2-НК, що не прореагували, – інших продуктів немає.

Некаталітична реакція протікає з низьким виходом аніліду (табл., досл. 1). Ефективними каталізаторами є сполуки тривалентного фосфору: трихлористий та трибромистий фосфор; триметил-, диметил- та диетилфосфіти; фосф(III)азан, фосфориста, OEDP, пірофосфориста та $(\text{HPO}_2)_n$ кислоти; $\text{PhNH}_3^+\text{O}_2(\text{H})\text{POH}$ (досл. 2–13).

Таблиця

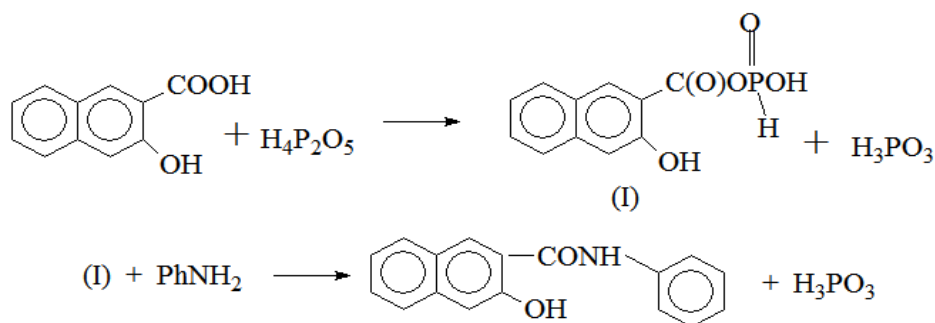
Залежність виходу (В, %) аніліду 3-О-2-НК від природи Cat (2% мольн. від 3-О-2-НК), *орто*-ксилол, 146.5–147°C, час реакції 5 годин

№ досл.	Cat	В, %	№ досл.	Cat	В, %
1	–	2–3	25	PhNH ₂ ·HCl	4–5
2	PCl ₃	46–57(98) ^a	26	PhNH ₂ ·HBr	4–5
3	PBr ₃	71(98) ^a	27	PCl ₅	12
4	P(OCH ₃) ₃	55 (98) ^a	28	(PNCl ₂) ₄	23
5	HP(O)(OCH ₃) ₂	45	29	(PNCl ₂) ₃	21
6	HP(O)(OCH ₂ CH ₃) ₂	46	30	O=P(OC ₄ H ₉) ₃	4
7	H ₃ PO ₃	54–80(98) ^a	31	O=P(OPh) ₃	5
8	H ₃ PO ₃ (30% водн.)	37	32	O=P(Cl(OPh) ₂)	5
9	H ₄ P ₂ O ₅	75 (98) ^a	33	O=P(Cl ₂ (OPh))	12
10	(HPO ₂) _n	35	34	H ₃ PO ₄	6
11	(PhN=PNHPh) ₂	50 (98) ^a	35	H ₄ P ₂ O ₇	10
12	OEDP	52 (98) ^a	36	POCl ₃	8
13	PhNH ₃ ⁺ O ₂ (H)POH	60	37	POCl ₃ +H ₂ SO ₄ ⁶	11
14	P(Ph) ₃	7	38	O=P[N(CH ₃) ₂] ₃	10
15	PCl ₃ + H ₂ O ^b	36	39	P ₂ O ₅	8
16	PCl ₃ + 2 H ₂ O ^b	20	40	C ₆ H ₅ Si(Cl ₂)CH ₃	32
17	H ₃ PO ₃ + H ₂ SO ₄ ⁶	49	41	CH ₃ SiCl ₃	48 (95) ^a
18	H ₃ PO ₃ +бензімідазол ⁶	49	42	(EtO) ₄ Si	52 (98) ^a
19	H ₃ PO ₃ +триетаноламін ⁶	25	43	EtSi(H)Cl ₂	38
20	H ₃ PO ₃ + піридин ⁶	46	44	SiCl ₄	47 (98) ^a
21	H ₃ PO ₃ + β-піколін ⁶	42	45	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	32
22	PCl ₃ + TBT	30	46	SO ₂ Cl ₂	6
23	H ₃ PO ₃ + MgCl ₂ ⁶	14	47	SOCl ₂	3
24	H ₃ PO ₃ + CaCl ₂ ⁶	19			

Примітки. ^aУ дужках дано вихід аніліду за 12 год. ⁶Мольне співвідношення Cat : активатор = 1 : 1; у досл. 21 – PCl₃ : TBT = 2 : 1. ^bГідроліз розчину PCl₃ водою в *орто*-ксилолі.

(HPO_2)_n (табл., досл. 10) і OEDP (табл., оп. 12) раніше не відомі ні як каталізатори, ні як КА в синтезі амідів. Перша утворюється за фосфазним методом синтезу амідів, завжди вважалася відходом і відокремлювалася у вигляді осаду помаранчевого кольору [19]. Тоді як OEDP відома як каталізатор конденсації карбонільних сполук з амінами, наприклад, суміші заміщеного бензальдегіду і 1-(2-гідроксифеніл)-2-нітроетанону з сечовиною, що призводить до отримання нітродігідропіримідинів [20].

Найбільшу каталітичну активність має пірофосфориста кислота (табл., досл. 9), що може бути пов'язано з наявністю у неї в молекулі двох активних атомів фосфору, що утворюють дві молекули фосфористої кислоти. Відомо [12], що карбонові кислоти у м'яких умовах взаємодіють із пірофосфористою кислотою, а отримані ацилфосфіти швидко реагують з амінами з утворенням відповідних амідів карбонових кислот. Для 3-О-2-НК це можна записати такими рівняннями:



Із цих рівнянь видно, що формально кількість каталізатора, H_3PO_3 , підвищується вдвічі – до 4% мольн. від 3-О-2-НК, що, згідно з даними роботи [14], має призводити до збільшення виходу амідів.

Серед усіх сполук тривалентного фосфору неактивним як каталізатор виявився трифенілфосфін (табл., досл. 14), хоча він відомий як КА в синтезі амідів [16, 21]. Зазначимо, що йому притаманні певні відмінності. Усі активні каталізатори формально мають ступінь окислення P^{3+} [22] і можуть перетворюватися в масі в Р-ОН кислоти, тобто у них є можливість $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу з утворенням ацилфосфітів, як показано в [11]. Тоді як ступінь окислення фосфору в грифенілфосфіні є P^{3-} [22], і Р-ОН кислот у масі він не утворює.

Наявність хлору чи бром у Р(III) є не обов'язковою для успішного отримання аніліду 3-О-2-НК (табл., досл. 4–13).

Раніше при каталізі PCl_3 у синтезі бензаніліду показано [12], що в перші хвилини реакції виділяється осад, ідентифікований за т. пл. ($197\text{--}198^\circ\text{C}$) та ІЧ-спектром як хлоргідрат аніліну. Те саме зазначено в досліджуваній реакції (1) для всіх каталізаторів на основі хлоровмісних сполук фосфору. При каталізі трибромистим фосфором (табл., досл. 3) також виділено осад, ідентифікований як бромгідрат аніліну за ІЧ-спектром і т. пл. = $282\text{--}283^\circ\text{C}$ [23]. Обидва осаді виявилися неактивними як каталізатори (табл., досл. 25, 26).

Додавання до активних каталізаторів відомих активаторів не підвищує вихід аніліду

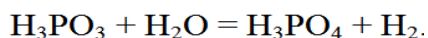
3-О-2-НК (табл., досл. 17–21), а добавки CaCl_2 і MgCl_2 (табл., досл. 23, 24) суттєво його знижують. Також не виявлено синергічного ефекту при використанні як каталізаторів пари ($\text{PCl}_3 + \text{TBT}$) (табл., досл. 22).

Цікавим є вплив води на ефективність дії H_3PO_3 та PCl_3 . Встановлено, що вихід аніліду 3-О-2-НК у порівнянних умовах зменшується від 80 до 54% у міру використання сухої H_3PO_3 упродовж одного – двох місяців (табл., досл. 7). Не виключено, що це пов'язано з поступовим поглинанням води з повітря фосфористою кислотою, яке, як відомо [24], може протікати в інтервалі температур від кімнатної до 118 °C і, відповідно, неконтрольованим поступовим зменшенням її дозування для синтезу аніліду 3-О-2-НК.

Водночас при використанні як каталізатора 30% водного розчину H_3PO_3 вихід аніліду є істотно нижчим (табл., досл. 8).

Раніше показано [11], що очищений *орто*-ксилол може містити 0.028% мас. води, що в ~1.03 (мольн.) більше по відношенню до P(III), який використовують для каталізу. У разі застосування 30% водного розчину H_3PO_3 вода у вихідній реакційній масі

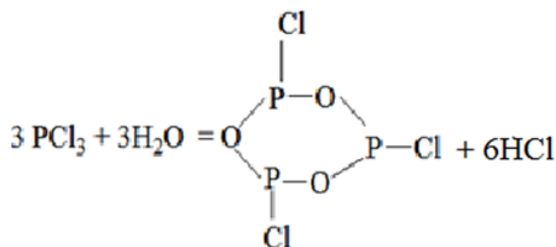
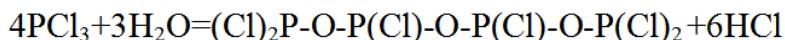
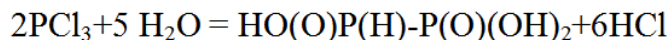
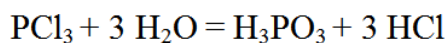
перевершує каталізатор вже в 11.67 рази. Не виключено, що при цьому може більш інтенсивно протікати побічна реакція розкладання фосфористої кислоти [24], і кількість каталізатора в масі істотно скорочується:



За тривалого, протягом одного – двох місяців використання ортоксилольного розчину PCl_3 (табл., досл. 2) та, відповідно, його повільного гідролізу спостерігається збільшення, а потім зниження каталітичної активності. З урахуванням води, що знаходиться сумарно в *орто*-ксилолі, який використовують для приготування розчину каталізатора та проведення реакції, мольне співвідношення $\text{H}_2\text{O} : \text{PCl}_3$ складе 1.04.

За попереднього гідролізу PCl_3 відносно великою кількістю води (табл., досл. 14, 15) його активність значно зменшується, а мольне співвідношення $\text{H}_2\text{O} : \text{PCl}_3$ складе, відповідно, 1.37 і 1.71.

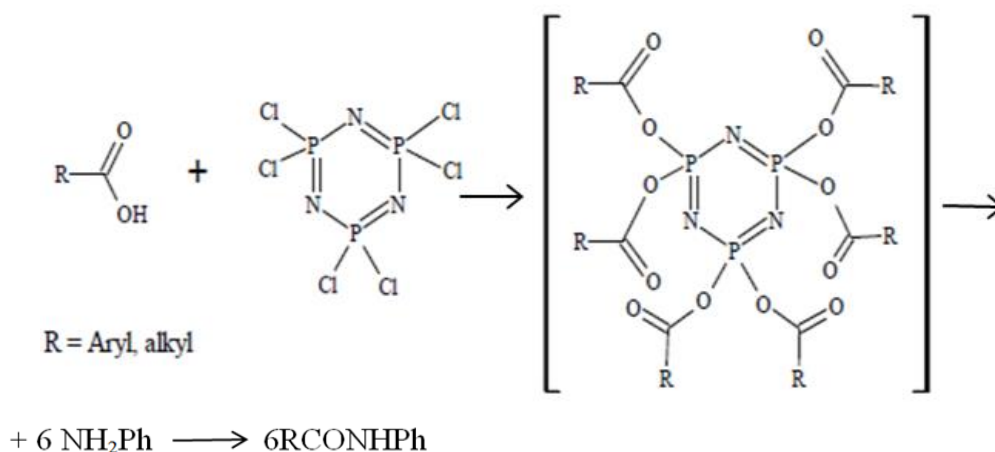
Відомо [25], що гідроліз PCl_3 , залежно від кількості води, яку використовують, та інших умов, може протікати різними шляхами:



Не виключено, що при цьому утворюються продукти, які не є ефективними у синтезі аніліду 3-О-2-НК.

Каталітично не активними виявилися всі сполуки п'ятивалентного фосфору (табл., оп 27–39), хоча вони відомі як КА, активатори синтезу амідів карбонових кислот [1, 16, 26–28].

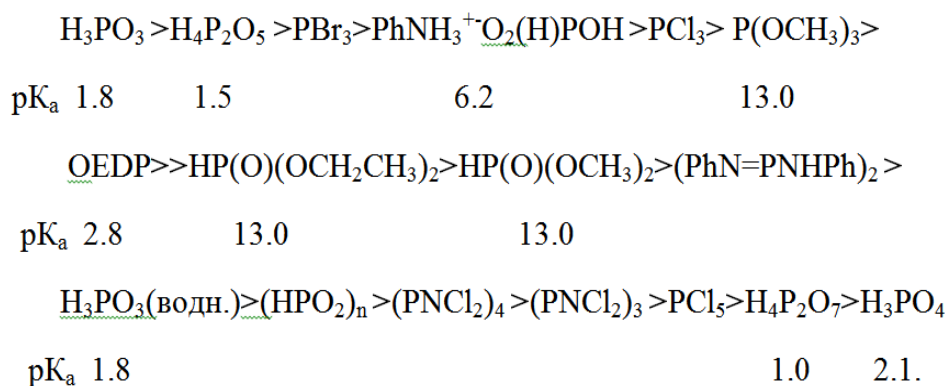
Відносно високий вихід аніліду 3-О-2-НК спостерігається лише за присутності $(\text{PNCI}_2)_3$ та $(\text{PNCI}_2)_4$ (табл., досл. 28, 29). Це можна пояснити тим, що останні сприяють утворенню хлорангідридів карбонових кислот [29] та/або змішаних ангідридів із подальшим швидким отриманням амідів карбонових кислот [30]:



Як стає очевидним із наданої схеми, з прикладу гексахлорфосфазотриєна, на 2% мольн. взятого $(\text{PNCI}_2)_3$ може утворюватися до 12 і більше % аніліду карбонової кислоти ще до того, як вихідний каталізатор через гідроліз водою перетвориться на суміш NH_4Cl і H_3PO_4 [29].

По виходу аніліду 3-О-2-НК в *орто*-

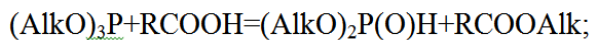
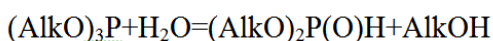
ксилолі, згідно з отриманими результатами та даними роботи [9], спостерігається наступний ряд зменшення каталітичної активності, нижче якого для окремих сат розташовані їхні відомі значення pK_a [31–33] (для багатоосновних кислот дано значення pK_a для першої константи дисоціації):



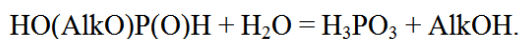
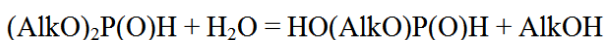
Судячи з цього ряду, у синтезі аніліду 3-О-2-НК чистий кислотний катализ не присутній. Каталітичні властивості взагалі відсутні у відносно сильних фосфорній та пірофосфорній кислотах. Водночас відомо [34], що, на відміну від ефективного катализатора – фосфористої кислоти, фосфорна кислота не має здатності до фосфорилування та таутомерних перетворень.

Тригалогеніди фосфору та $(\text{PhN}=\text{P}(\text{NHR})_2)_2$, як показано в [11, 12, 14], після початкової взаємодії з водою, карбоною кислотою та аніліном у реакційній масі можуть перетворюватися на фосфористу кислоту. Це може бути притаманне іншим катализаторам.

Так, триалкілфосфіти в м'яких умовах реагують з водою і карбоною кислотою в масі, утворюючи діалкілфосфіти [22]:



далі гідроліз за температури лише 70 °C поспідовно проходить до моноалкілфосфіту та фосфористої кислоти [35]:



Відомо розкладання метафосфористої кислоти за присутності вологи також до фосфористої кислоти [36].

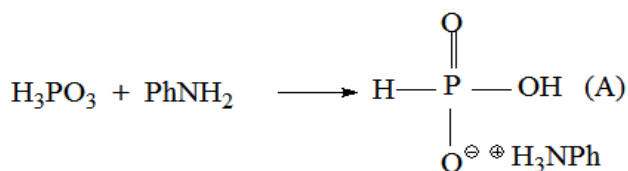
Анілін може алкілуватися триалкіл- та діалкілфосфітами, наприклад, триметилфосфітом, диетилфосфітом, за підвищеної температури з отриманням моно- та діалкіланілінів та утворенням фосфористої кислоти [37].

Таким чином, всі катализатори синтезу аніліду 3-О-2-НК у реакційній масі послі-

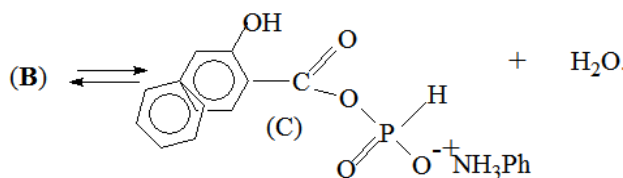
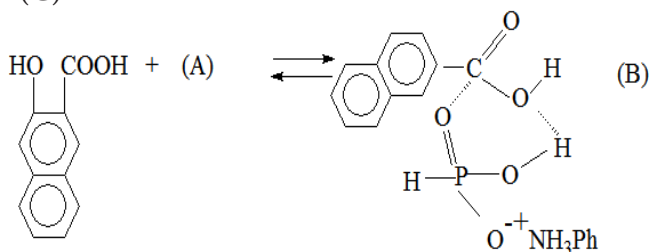
довно здатні перетворюватися на фосфористу кислоту.

Раніше на основі вивчення впливу замісників у реакції заміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується PCl_3 , запропоновано механізм $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу в синтезі заміщених бензанілідів [11].

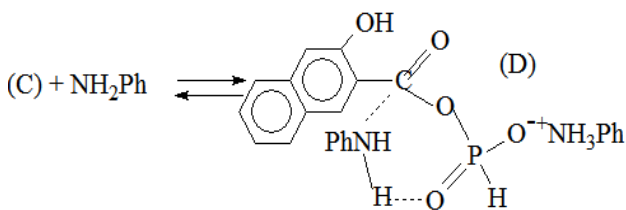
Отримані дані щодо каталізу $\text{P}(\text{III})$ у синтезі аніліду 3-О-2-НК не суперечать такому механізму реакції. При цьому фосфориста кислота в масі спочатку перетворюється на фосфіт аніліну (А), який утворює комплекс (В) з 3-О-2-НК, що



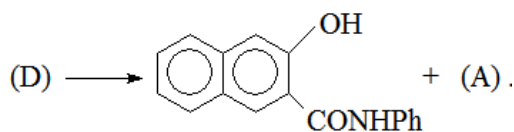
переходить в активний змішаний ангідрид (С)



Останній у реакції з аніліном утворює комплекс (D), що розпадається на кінцевий



анілід 3-О-2-НК та вихідний фосфіт аніліну (А)

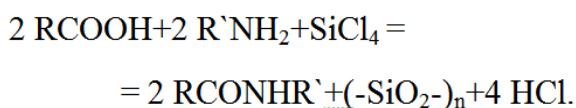


Оскільки, за винятком трифенілфосфіну, всі випробувані Р(III) ефективно каталізують утворення аніліду 3-О-2-НК, було перевірено можливість синтезу анілідів інших ОНК. У порівнянних умовах в *орто*-кислоті за присутності 2% мольн. PCl_3 або H_3PO_3 отримано також аніліди 1-О-2-НК, 2-О-1-НК і 1-О-4-НК (реакція 1) із виходом 95–97% за 12 год.

У роботі [9] вибір PCl_3 як каталізатора синтезу аніліду 3-О-2-НК було зроблено на основі того, що він не виявляє окисних властивостей відносно фенокисильних радикалів на відміну від інших активних каталізаторів синтезу бензаніліду (SbCl_5 , TiCl_4 , PCl_5) і є, як зазначено вище, відомим КА.

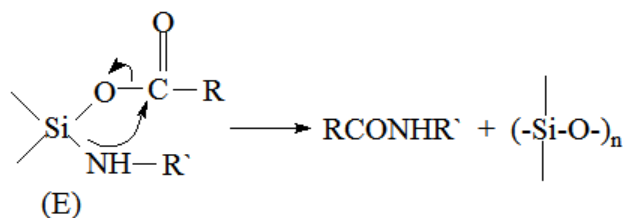
Багато сполук кремнію Si(IV) також є КА і виявляють відновлювальні властивості [38, 39]. Виходячи з цього, перевірили каталітичну активність ряду Si(IV) при взаємодії 3-О-2-НК з аніліном (реакція 1). Встановлено, що сполуки кремнію, взяті в кількості лише 2% мольн. від 3-О-2-НК, каталізують утворення аніліду 3-О-2-НК (табл., досл. 39–44) на рівні сполук Р(III).

Серед них можна відзначити SiCl_4 , раніше використаний як КА для синтезу ряду амідів у піридині, що протікає за рівнянням [39]:

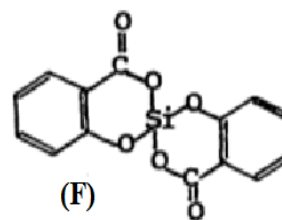


При цьому високий вихід амиду отримували зазвичай при використанні молярного надлишку тетрахлориду кремнію.

Вважають [39], що конденсація може проходити через проміжний комплекс (Е), який має ацилокси- та аміногрупи, приєднані до одного і того ж атома кремнію:



Цей висновок зроблено автором на основі експериментальних даних про те, що в порівнянних умовах за присутності SiCl_4 реакція аніліну з параоксибензойною кислотою протікає на 50%, а з саліциловою кислотою взагалі не протікає. Вважається, що саліцилова кислота реагує з тетрахлоридом кремнію з утворенням міцного хелатного дисаліцилату кремнію (F), в якому не може відбуватися взаємодія



карбоксилатного та амінного лігандів за типом (Е), тоді як із пара-гідроксибензойною кислотою відповідна спіросполука не утворюється.

Враховуючи те, що 3-О-2-НК можна розглядати як аналог саліцилової кислоти, не зазначено інгібування її реакції з аніліном за присутності SiCl_4 , кількість якого майже в 100 разів менша, ніж взято в роботі [39].

Судячи з наявності каталітичної активності у тетраетоксисилану (табл., досл. 42),

присутність хлору, приєднаного до Si, не є обов'язковою для успішного каталізу в реакції (1). Водночас відомо [40], що $(\text{EtO})_4\text{Si}$ використовують у 200–250% мольн. надлишку для утворення амідів у киплячому толуолі. При цьому додатково доводиться відганяти з маси на колонці за зниженого тиску велику кількість етанолу, що виділився.

Спроба синтезувати анілід 3-О-2-НК за присутності сполук сірки (табл., досл. 46, 47) виявилася невдалою.

ВИСНОВКИ. Таким чином сполуки P(III) і Si(IV), у тому числі і відомі КА, можна успішно застосовувати в значно меншій кількості як катализатори синтезу анілідів ОНК реакцією останніх з аніліном у відносно м'яких умовах (146.5–147°C, орто-ксилол). Збільшенням часу ацилювання вдається досягти близького до 100%-ного виходу анілідів 3-О-2-НК, 1-О-2-НК, 2-О-1-НК і 1-О-4-НК.

Наявність каталітичної активності тільки у сполук P(III), здатних утворювати в масі фосфористу кислоту, на відміну від сполук P(V) не суперечить раніше припущенню для реакції заміщених бензойних кислот з аніліном, що каталізується PCl_3 , механізму $\text{P}=\text{O}$ -нуклеофільного каталізу.

Загалом застосування як катализаторів сполук P(III) і Si(IV) при отриманні анілідів оксибензойних і оксинафтойних кислот вдало доповнює ряд катализаторів на основі сполук Ti(IV), які використовували раніше при утворенні анілідів заміщених бензойних і нафтойних кислот (що не містять ароматично пов'язаної оксигрупи), дозволяючи створити універсальний метод їхнього синтезу.



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

CATALYSIS BY PHOSPHORUS AND SILICON COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF OXYNAPHTHOIC ACID ANILIDES

L. Ya. Shteinberg

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

Catalysis of the acylation of aniline with 3-hydroxy-2-naphthoic, 1-hydroxy-2-naphthoic, 2-hydroxy-1-naphthoic and 1-hydroxy-4-naphthoic acids by phosphorus P(III) and silicon Si(IV) compounds leads to the formation anilides of the corresponding hydroxy-naphthoic acids under mild conditions (ortho-xylene, 146.5–147 °C) in almost quantitative yield.

Among P(III) phosphorus trichloride and tribromide; phosphorous, 1-hydroxyethylidene-diphosphonic, pyrophosphorous and metaphosphorous acids; trimethyl-, dimethyl- and diethylphosphites; phosph(III)azan proved to be active catalysts; among Si(IV) – trichloro(methyl)silane, dichloro(ethyl)silane, dichloro(dimethyl)silane, tetrachlorosilane and tetraethoxysilane are active.

The catalysts were used in an amount of only 2% mole. from hydroxynaphthoic acid, which is 15–35 times less than the conventional use of the same compounds as condensing agents in the synthesis of carboxylic acid arylamides.

P(V) compounds, thionyl chloride, and sulfuryl chloride practically do not exhibit catalytic activity.

The presence of catalytic activity only in P(III) compounds, capable of forming phosphorous acid in the reaction mass, does not contradict to the previously proposed mechanism of P = O-nucleophilic catalysis for the reaction of substituted benzoic acids with aniline catalyzed by PCl_3 .

In general, the use of P(III) and Si(IV) compounds as catalysts in the preparation of hydroxybenzoic and hydroxynaphthoic acid anilides successfully complements the range of catalysts, based on Ti(IV) compounds, previously used in the formation of substituted benzoic and naphthoic acid anilides (containing no aromatically bonded hydroxy group), allowing to create a universal method for their synthesis.

Key words: phosphorus trichloride, phosphorous acid, silicon tetrachloride, hydroxynaphthoic acids, hydroxynaphthoic acid anilides, aniline, catalysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955.
2. Gonec T., Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Govenader R., Keltosova S., Chambel B., Pereira D., Kollar P., Imramovsky A., O'Mahony J., Coffey A., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 2-hydroxynaphthalene-1-carboxylic acid anilides // *Molecules*. 2013. **18**. P. 9397–9419.
3. Michalik M., Poliak P., Lukes V. B3LYP Study of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilide *para*-derivatives // *Acta Chim. Slov.* 2018. **65**. P. 23–33.
4. Gonec T., Kos J., Pesko M., Dohanosova J., Oravec M., Liptaj T., Kralova K., Jampilek J. Halogenated 1-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides affecting photosynthetic electron transport in photosystem II // *Molecules*. 2017. **22**, № 10. P.1709–1720.
5. Губен И. Методы органической химии. 3(2). Москва: ОНТИ – Главная редакция химической литературы, 1935.
6. CN104447392A (2016).
7. CN106316874A (2017).
8. CN1128134C (2003).
9. Штейнберг Л. Я. Каталітичний метод синтезу аніліду 3-окси-2-нафтоїної кислоти // *Укр. хім. журн.* 2022. **88**, № 10. С.77–89.
10. Sharma P.K., Mathur D., Malhotra S., Rana N., Singh B.K., Prasad A.K., Varma A.J., Shakil N.A., Ghosh B., Len C., Kuhad R.C., Jerome F., Parmar V.S. Triphenylphosphite-mediated «green» synthesis of novel carboxycoumarin amides // *Current Green Chemistry*. 2016. **3**, № 4. P. 366–373.
11. Штейнберг Л. Я. Каталіз сполуками тривалентного фосфору реакції заміщених бензойних кислот з аніліном // *Укр. хім. журн.* 2022. **88**, № 6. С.119–137.
12. Штейнберг Л. Я., Бойко В. Д., Кондратов С. А., Шейн С. М., Штейнберг Я. Б. Катализ соединениями фосфора реакции бензойной кислоты с анилином // *Журн. орган. хим.* 1992. **28**, № 5. С.1034–1038.
13. А.С. 477941(1975).
14. Штейнберг Л. Я., Диброва В. М., Шейн С. М. Катализ фосфористой кислотой в синтезе бензанилида // *Укр. хім. журн.* 2012. **78**, № 2. С.119–124.
15. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГОНТИ ХЛ, 1953.

16. Кацарава Р. Д. Конденсирующие агенты поликонденсации // Успехи химии. 1989. 58, № 9. С. 1549–1574.
17. Luo Q.-L., Lv L., Li Y., Tan J.-P., Nan W., Hui Q. An Efficient protocol for the amidation of carboxylic acids promoted by trimethyl phosphite and iodine // *Eur. J. Org. Chem.* 2011. № 34. P. 6916–6922.
18. Wade Jr.L.G. Organic Chemistry. 6th ed., P. 1051, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 2005.
19. US Patent 3200150 (1965).
20. Savant M.M., Pansuriya A.M., Bhuva C.V., Kapuriya N.P., Naliapara Y.T. Etidronic acid: a new and efficient catalyst for the synthesis of novel 5-nitro-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // *Catal. Lett.* 2009. 132, 1. P. 281–284.
21. Zhen Yang, Siwei Chen, Chenxi Zhang, You Dou, Qiuju Zhou, Yizhe Yan, Lin Tang. PPh₃/selectfluor-mediated transformation of carboxylic acids into acid anhydrides and acyl fluorides and its application in amide and ester synthesis // *Eur. J. Organ. Chem.* 2019. 34. P. 5998–6002.
22. Корбридж Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982.
23. Nitta I., Watanabe T., Taguchi I. The Crystal structure of orthorhombic aniline hydrobromide // *Bulletin of chemical society of Japan.* 1961. 34, № 10. P.1405–1410.
24. <https://theses.gla.ac.uk/79430/1/13849308.pdf> A Study of phosphites. A Thesis presented to the University of Glasgow in part fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy.1962.
25. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М.: ИНЛИТ, 1962.
26. Joullie M.M., Lassen K.M. Evolution of amide bond formation // *ARKIVOC.* 2010. № 8. P. 189–250.
27. Ghosh M.K., Mittal K.L. Polyimides: Fundamentals and Applications. New-York – Basel: Marcel Dekker, Inc.1996.
28. Valeur E., Bradley M. Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents // *Chem. Soc. Rev.* 2009. 38. P. 606–631.
29. Вапиров В. В. Реакционная способность гексахлорциклотрифосфазотриена в реакциях нуклеофильного замещения. Дисс. докт. хим. наук. Санкт-Петербург. 2000.
30. Pulle J.S. Synthesis of amides by activation of carboxylic acids using phosphonitrilic chloride // *Indo American Journal of Pharmaceutical Research.* 2020. 10, № 1. P. 599–604.
31. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М. – Л.: Химия, 1964.
32. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967.
33. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988.
34. Савёлова В. А., Олейник Н. М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев: Наукова думка, 1990.
35. Каслина Н. А., Криницкая Л. В., Кессених А. В., Балашова Т. М., Решетников Ю. П., Скалацкий Э. В. Исследование гидролиза диметилфосфита методом ЯМР-спектроскопии // *Химические реактивы и особочистые вещества. Научные труды. М.* 1989. № 51. С. 56–61.
36. Копылов В. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1972.
37. US Patent 3253036 (1966).
38. Silicon compounds: silanes and silicones. A Survey of properties and chemistry. 3rd Edition. Edited by Arkles B. and Larson G.L. 2013. Copyright by Gelest, Inc., Morrisville, PA. P.1–608. <https://www.researchgate.net/publication/273439829_Silicon_Compounds_Silanes_Silicones>
39. Wong L.T. L. Part 1. Silicon tetrachloride as a coupling reagent for amide bond formation. A thesis submitted in conformity with the re-

- quire-ments for the degree of Doctor of Philosophy. McGill University. 1971.
<https://escholarship.Mc gill.ca › downloads>
40. Braddock D.C., Lickiss P. D., Rowley B.C, Pugh D., Purnomo T., Santhakumar G., Fussel S.J. Tetramethyl orthosilicate (TMOS) as a reagent for direct amidation of carboxylic acids // *Org. Lett.* 2018. **20**. P. 950–953.
- ### REFERENCES
1. Vorozhtsov N.N. *Fundamentals of the synthesis of intermediates and dyes.* (M.: Goshimizdat, 1955) [in Russian].
 2. Gonec T., Kos J., Zadrazilova I., Pesko M., Govenender R., Keltosova S., Chambel B., Pereira D., Kollar P., Imramovsky A., O'Mahony J., Coffey A., Cizek A., Kralova K., Jampilek J. Antibacterial and herbicidal activity of ring-substituted 2-hydroxynaphthalene-1-carboxanilides. *Molecules.* 2013. **18**: 9397.
 3. Michalik M., Poliak P., Lukes V. B3LYP Study of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxanilide *para*-derivatives. *Acta Chim. Slov.* 2018. **65**: 23.
 4. Gonec T., Kos J., Pesko M., Dohanosova J., Oravec M., Liptaj T., Kralova K., Jampilek J. Halogenated 1-hydroxynaphthalene-2-carboxanilides affecting photosynthetic electron transport in photosystem II. *Molecules.* 2017. **22**(10): 1709.
 5. Guben I. *Methods of organic chemistry.* Moscow: ONTI-Main edition of chemical literature, 1935. **3**(2) [in Russian].
 6. CN104447392A (2016).
 7. CN106316874A (2017).
 8. CN1128134C (2003).
 9. Shteinberg L.Ya. Catalytic method for the synthesis of 3-hydroxy-2-naphthoic acid anilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2022. **88**(10): 77.
 10. Sharma P.K., Mathur D., Malhotra S., Rana N., Singh B.K., Prasad A.K., Varma A.J., Shakil N.A., Ghosh B., Len C., Kuhad R.C., Jerome F., Parmar V.S. Triphenyl phosphite-mediated «green» synthesis of novel carboxycoumarin amides. *Current Green Chemistry.* 2016. **3**(4): 366.
 11. Shteinberg L.Ya. Catalysis of the reaction of substituted benzoic acids with aniline by compounds of trivalent phosphorus. *Ukr. khim. zhurn.* 2022. **88** (6): 119.
 12. Shteinberg L.Ya., Boyko V.D., Kondratov S.A., Shein S.M., Shteinberg Ya.B. Catalysis with phosphorus compounds in the reaction of benzoic acid with aniline. *Zhurn. organ. khimii.* 1992. **28**(5): 1034.
 13. C.A. 477941(1975).
 14. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Phosphorous acid catalysis in the synthesis of benzanilide. *Ukr. khim. zhurn.* 2012. **78**(2): 119.
 15. Donaldson N. *Chemistry and technology of compounds of the naphthalene series.* Moscow: GONTI HL, 1963 [in Russian].
 16. Katsarava R.D. Condensing agents in polycondensation. *Uspechi khimii.* 1989. **58**(9): 1549.
 17. Luo Q.-L., Lv L., Li Y., Tan J.-P., Nan W., Hui Q. An Efficient protocol for the amidation of carboxylic acids promoted by trimethylphosphite and iodine. *Eur. J. Org. Chem.* 2011. **34**: 6916.
 18. Wade Jr.L.G. *Organic Chemistry.* 6th ed., P. 1051, Pearson/Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA, 2005.
 19. US Patent 3200150 (1965).
 20. Savant M.M., Pansuriya A.M., Bhuva C.V., Kapuriya N.P., Naliapara Y.T. Etidronic acid: a new and efficient catalyst for the synthesis of novel 5-nitro-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones. *Catal. Lett.* 2009. **132**(1): 281.
 21. Zhen Yang, Siwei Chen, Chenxi Zhang, You Dou, Qiuju Zhou, Yizhe Yan, Lin Tang. PPh₃/selectfluor-mediated transformation of carboxylic acids into acid anhydrides and acyl fluorides and its application in amide and ester synthesis. *Eur. J. Organ. Chem.* 2019. **2019**(34): 5998.
 22. Corbridge D. *Phosphorus: Fundamentals of Chemistry, Biochemistry, Technology.* M.: Mir, 1982 [in Russian].
 23. Nitta I., Watanabe T., Taguchi I. The Crystal

- structure of orthorhombic aniline hydrobromide. *Bulletin of chemical society of Japan*. 1961. **34**(10): 1405.
24. <https://theses.gla.ac.uk/79430/1/13849308.pdf>
A Study of phosphites. A Thesis presented to the University of Glasgow in part fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. 1962.
25. Van Vaser. *Phosphorus and its compounds*. M.: INLIT, 1962 [in Russian].
26. Joullie M.M., Lassen K.M. Evolution of amide bond formation *ARKIVOC*. 2010. (8): 189.
27. Ghosh M.K., Mittal K.L. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. New-York – Basel: Marcel Dekker, Inc. 1996.
28. Valeur E., Bradley M. Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents. *Chem. Soc. Rev.* 2009. **38**: 606.
29. Vapirov V.V. Reactivity of hexachlorocyclo-triphosphazotriene in nucleophilic substitution reactions. *Diss. doct. chem. sciences*. St. Petersburg. 2000.
30. Pulle J.S. Synthesis of amides by activation of carboxylic acids using phosphonitrilic chloride. *Indo American Journal of Pharmaceutical Research*. 2020. **10**(1): 599.
31. Albert A., Sergeant E. *Ionization constants for acids and bases*. M. – L.: Khimiya, 1964 [in Russian].
32. Hudson R. *Structure and mechanism of reactions of organophosphorus compounds*. M.: Mir, 1967 [in Russian].
33. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Metal complexons and complexonates*. M: Khimiya, 1988 [in Russian].
34. Savelova V.A., Oleinik N.M. *Mechanisms of action of organic catalysts. Bifunctional and intramolecular catalysis*. Kyiv: Naukova Dumka, 1990 [in Russian].
35. Kaslina N.A., Krinitskaya L.V., Kessenikh A.V., Balashova T.M., Reshetnikov Yu.P., Skalatsky E.V. Investigation of the hydrolysis of dimethyl phosphite by NMR spectroscopy. *Chemical reagents and extra pure substances. Scientific works*. M. 1989. **(51)**: 56.
36. Kopylov V.A. *Technology of extraction phosphoric acid*. L.: Khimiya, 1972 [in Russian].
37. US Patent 3253036 (1966).
38. Silicon compounds: silanes and silicones. *A Survey of properties and chemistry*. 3rd Edition. Edited by Arkles B. and Larson G.L. 2013. Copyright by Gelest, Inc., Morrisville, PA.1608. <https://www.researchgate.net/publication/273439829_Silicon_Compounds_Silanes_Silicones>
39. Wong L.T. L. Part 1. Silicon tetrachloride as a coupling reagent for amide bond formation. A thesis submitted in conformity with the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. McGill University. 1971. <https://escholarship.mcgill.ca/downloads>
40. Braddock D.C., Lickiss P. D., Rowley B.C., Pugh D., Purnomo T., Santhakumar G., Fussell S.J. Tetramethyl orthosilicate (TMOS) as a reagent for direct amidation of carboxylic acids. *Org. Lett.* 2018. **20**: 950.

Стаття надійшла 09. 02. 2023.

АМІНУВАННЯ ПОХІДНИХ 2-(2-ОКСО-2-АРІЛЕТИЛТІО)-ПІРИМІДИН-4(3Н)-ОНІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ СУЛЬФОНАТНОГО МЕТОДУ

А. О. Яволовський, А. С. Давтян, Л. В. Грищук, С. М. Плужник-Гладир,
І. М. Ракінов, Ю. Е. Іванов, Д. Г. Чіхичін, Г. Л. Камалов

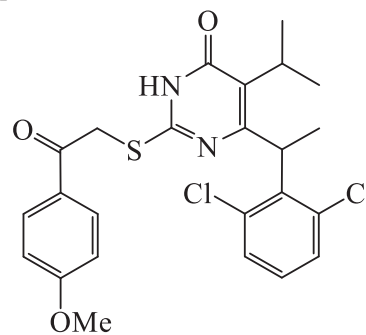
Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського Національної академії наук України,
Одеса 65080, Люстдорфська дорога, 86
email: sergey_pluzhnik@ukr.net

Шляхом амінування амідної функції похідних 6-R-2-(2-оксо-2-арілетилтіо)-піримідин-4(3Н)-онів етаноламіном та 1-амінопропан-2,3-діолом із використанням сульфонатного методу синтезовано і охарактеризовано спектральними методами нові сполуки ряду 6-R-2-(2-оксо-2-фенілетилтіо)-піримідинів. Обговорено переваги цього методу (утворення проміжних сульфонатів та стадія амінування не потребує жорстких умов і здійснюються із задовільними виходами).

Ключові слова: 2-(2-оксо-2-фенілетилтіо)-піримідини, амінування, сульфонатний метод.

ВСТУП. Похідні 2-тіоурацилу відзначаються широким спектром біологічної активності, що притаманна більшості представників цього класу гетероциклів. Наприклад, 2-(2-оксо-2-фенілетилтіо)-піримідин-4(3Н)-они належать до групи не-нуклеозидних інгібіторів зворотної транскриптази ВІЛ-1. Для сполуки-лідера (рис. 1.) вдалося досягти активності за наномольної концентрації [1, 2].

Також в останні роки активно вивчають антималярійні властивості похідних 2-(2-оксо-2-фенілетилтіо)-4-R-піримідинів, що виявилися ефективними інгібіторами СІрР протеази *Plasmodium falciparum* [3].



EC₅₀ = 0.4 нМ

Рис. 1.

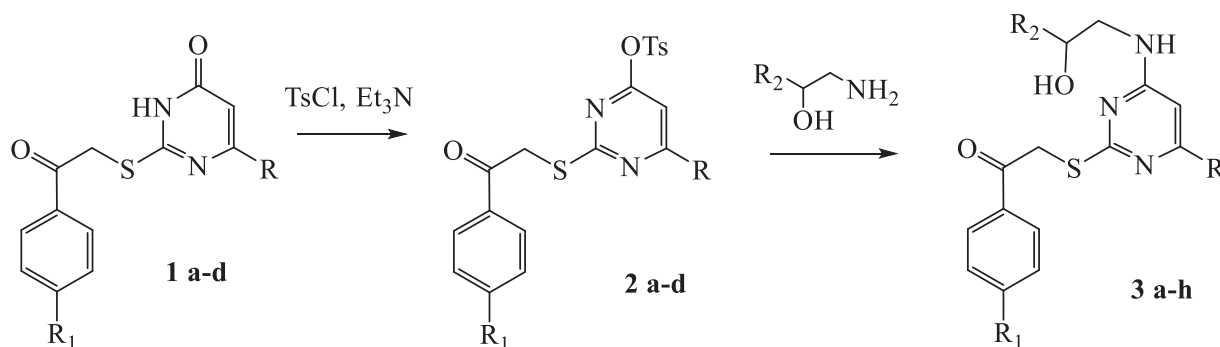
Звертаючись до хімічного аспекту, слід відзначити, що відомі приклади модифікації 2-(2-оксо-2-фенілетилтіо)-піримідинів

за положенням «4» гетероциклу обмежені використанням 4-хлоропохідних, які, своєю чергою, утворюються за класичним способом реакцією піримідин-4(3*H*)-онів з POCl_3 за температури кипіння реакційної суміші [3].

МЕТА. У цій роботі нами представлено альтернативний варіант модифікації зазначеного вище класу сполук із застосуванням сульфонатного методу. Цей вибір зумовлено тим, що сульфонат-іони відомі як зручні групи, що легко відходять у реакціях нук-

леофільного заміщення або елімінування, а утворення сульфонатів, як правило, не потребує жорстких умов і здійснюється з високими виходами [4, 5].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Вихідні 6-*R*-2-(2-оксо-2-арілетилтіо)-піримідин-4(3*H*)-они **1a-d** [6, 7] отримано за методиками [7]. Далі реакцією з *n*-толуолсульфохлоридом за кімнатної температури **1a-d** перетворювалися у відповідні сульфонати **2a-d** (розчин ТГФ, еквімолярна кількість триетиламіну як основа) (рис. 2).



R=Me, R₁=H (**1a**, **2a**); R=Me, R₁=Ph (**1b**, **2b**); R=Ph, R₁=H (**1c**, **2c**); R=Ph, R₁=Ph (**1d**, **2d**);
 R=Me, R₁=H, R₂=H (**3a**); R=Me, R₁=H, R₂=CH₂OH (**3b**); R=Me, R₁=Ph, R₂=H (**3c**);
 R=Me, R₁=Ph, R₂=CH₂OH (**3d**); R=Ph, R₁=H, R₂=H (**3e**); R=Ph, R₁=H, R₂=CH₂OH (**3f**);
 R=Ph, R₁=Ph, R₂=H (**3g**); R=Ph, R₁=Ph, R₂=CH₂OH (**3h**).

Рис. 2. Загальна схема амінування сполук **1a-d**

Спроба використати в ролі розчинника і основи піридин призвела до утворення побічних продуктів і, в підсумку, до осмолення реакційної суміші.

Реакція сульфонатів **2a-d** з етаноламіном закінчується протягом 4–6 діб, а з 1-амінопропан-2,3-діолом протягом 10–20 діб без нагрівання реакційного середовища. Цільові продукти **3a-h** виділено з середніми

виходами. Слід зазначити, що серед продуктів реакції, окрім продуктів амінолізу, зафіксовано також присутність продуктів гідролізу – 6-*R*-2-(2-оксо-2-арілетилтіо)-піримідин-4(3*H*)-онів. Тому для запобігання втрат і підвищення виходу при проведенні реакції доцільно використовувати безводні реагенти і розчинник та запобігати доступу вологи.

Контроль за ходом реакції і чистотою синтезованих речовин здійснювали методом ТШХ на пластинках Silufol UV-254-VIS, елюент хлороформ-ацетонітрил-гексан 5:2:1 та метанол-ацетонітрил-хлороформ 1:2:5. Мас-спектри (FAB) отримано на мас-спектрометрі VG Analytical 7070 ED. Спектри ЯМР ^1H і ^{13}C отримано на спектрометрі Varian WXP-500 (робоча частота 499.88 і 125.71 МГц відповідно), внутрішній стандарт – SiMe_4 .

6-Метил-2-((2-оксо-2-фенілетил)тіо)піримідин-4-іл 4-метилбензосульфونات (2a)

До розчину 0,8 г (3 ммоль) сполуки **1a** у 60 cm^3 ТГФ і 3,5 cm^3 триетиламіну додавали 0,7 г (3,6 ммоль) тозилхлориду, перемішували до розчинення і залишали на добу за кімнатної температури. Потім реакційну суміш відфільтровували і промивали невеликою кількістю тетрагідрофурану. Фільтрат нейтралізували оцтовою кислотою і відганяли розчинник на роторному випарнику. До залишку додавали 100 cm^3 води, залишали на ніч, фільтрували через фільтр Шотта, промивали невеликою кількістю води. Залишок розчиняли у бензолі, сушили безводним сульфатом натрію, відфільтровували від осушувача і відганяли розчинник на роторному випарнику. Залишок розтирали з гексаном, відфільтровували і кристалізували із суміші бензолу з гептаном (2:1). Вихід 0,73 г (56%), безбарвні кристали, т. плавл. 80°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.30 с (3H, CH_3), 2.33 с (3H, CH_3), 4.48 с (2H, CH_2), 6.52 с ($1\text{H}_{\text{піримідин}}$), 7.23 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.44 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.55 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.80 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.96 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.22, 23.24, 38.02, 105.20, 127.97,

128.17, 128.25, 129.33, 132.83, 133.08, 135.71, 145.71, 163.29, 170.07, 171.08, 193.08. Мас-спектр: 415 $[\text{M}+1]^+$. Знайдено, %: С 57.89, Н 4.42, N 6.71. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$. Розраховано, %: С 57.96, Н 4.38, N 6.76.

2-((2-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-2-оксоетил)тіо)-6-метилпіримідин-4-іл 4-метилбензосульфونات (2b)

Отримували аналогічно з речовини **1b**. Вихід 75%, безбарвні кристали, т. плавл. 140–142°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.36 с (3H, CH_3), 2.36 с (3H, CH_3), 4.54 с (2H, CH_2), 6.51 с ($1\text{H}_{\text{піримідин}}$), 7.27 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.39 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 7.46 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.62 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 7.69 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 7.84 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц), 8.07 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 21.25, 23.59, 38.00, 105.21, 126.80, 127.95, 128.22, 128.56, 128.65, 129.34, 132.88, 134.29, 139.19, 145.43, 145.71, 163.24, 170.24, 170.87, 192.75. Мас-спектр: 491 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 63.60, Н 4.55, N 5.68. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$. Розраховано, %: С 63.65, Н 4.52, N 5.71.

2-((2-Оксо-2-фенілетил)тіо)-6-фенілпіримідин-4-іл 4-метилбензосульфونات (2c)

Отримували аналогічно з речовини **1c**. Вихід 68%, безбарвні кристали, т. плавл. 133–135°C. (бензол-гептан, 1:1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.39 с (3H, CH_3), 4.58 с (2H, CH_2), 7.04 с ($1\text{H}_{\text{піримідин}}$), 7.28–7.33 м ($4\text{H}_{\text{аром}}$), 7.42 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 7.48 т ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.4 Гц), 7.61 т ($1\text{H}_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.79 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц), 7.89 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц), 8.01 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 8.0 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3): 193.24, 170.99, 167.80, 164.33, 145.95, 135.99, 135.21, 133.63, 133.27, 131.61, 129.79, 128.89, 128.86, 128.79, 128.51, 127.27, 101.65, 38.50, 21.66. Мас-спектр: 477 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 63.00, Н 2.25, N 5.80. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: С 63.01, Н 2.23, N 5.88.

2-((2-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-2-оксоетил)тіо)-6-фенілпіримідин-4-іл 4-метилбензосульфونات (2d)

Отримували аналогічно з речовини **1d**. Вихід 46%, безбарвні кристали, т. плавл. 130–133°C. (бензол-гептан, 1:1). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.27 с (3H, CH_3), 4.89 с (2H, CH_2), 7.65 с (1H_{піримідин}), 7.11–8.17 м (18H_{аром}). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 21.23, 38.22, 102.26, 125.97, 127.16, 127.40, 128.63, 128.74, 129.56, 130.57, 130.88, 132.40, 133.05, 135.16, 136.05, 138.53, 139.28, 145.37, 146.59, 164.68, 167.38, 170.95, 193.14. Мас-спектр: 553 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 67.30, Н 4.35, N 5.00. $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Розраховано, %: С 67.33, Н 4.38, N 5.07.

2-((4-((2-Гідроксиетил)аміно)-6-метилпіримідин-2-іл)тіо)-1-фенілетан-1-он (3a)

До насиченого розчину 0.5 г (1.2 ммоль) речовини **2a** в ТГФ додавали і 0.5 см³ (2.4 ммоль) етаноламіну і залишали у закритій посудині за кімнатної температури до зникнення вихідної сполуки (контроль за ТШХ). Реакційну суміш випаровували на роторному випарнику. Кристалізували з ізопропілового спирту. Вихід 69%, безбарвні кристали, т. плавл. 154–157°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.01 с (3H, CH_3), 3.10 с (2H, CH_2), 3.26 розш. с (2H, CH_2), 3.42 с (1H, OH), 4.59 с (2H, CH_2), 6.01 с (1H_{піримідин}), 7.32 розш. с (1H, NH), 7.51 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.61 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 8.02 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 23.05, 37.46, 42.38, 59.48, 100.22, 128.23, 128.55, 133.05, 136.43, 162.29, 162.68, 167.78, 194.60. Мас-спектр: 304 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 59.35, Н 5.70, N 13.80. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Розраховано, %: С 59.39, Н 5.65, N 13.85.

2-((4-((2,3-Дигідроксипропіл)аміно)-6-метилпіримідин-2-іл)тіо)-1-фенілетан-1-он (3b)

До насиченого розчину 0.5 г (1.2 ммоль) речовини **2a** в ТГФ додавали і 0.2 г (2.4 ммоль) 1-аміно-2,3-пропандіолу [8] і перемішували на магнітній мішалці у закритій посудині за кімнатної температури до зникнення вихідної сполуки (контроль за ТШХ). Реакційну суміш випаровували на роторному випарнику. Залишок розчиняли у мінімальній кількості етилацетату, додавали однакову кількість води і перемішували у відкритому стакані на магнітній мішалці до припинення виділення осаду. Осад відфільтровували через фільтр Шотта і висушували у вакуумі водоструминного насоса. Вихід 0.17 г (41%), безбарвні кристали, т. плавл. 150–152°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.00 с (3H, CH_3), 2.96–3.01 м, (1H, CH), 3.19 с (2H, CH_2), 3.26 розш. с (2H, CH_2), 3.34 розш. с (1H, OH), 3.51 розш. с (1H, OH), 4.61 с (2H, CH_2), 6.05 с (1H_{піримідин}), 7.25 розш. с (1H, NH), 7.52 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.63 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 8.02 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 22.83, 37.52, 39.96, 43.19, 63.67, 70.11, 100.48, 128.25, 128.85, 133.14, 136.29, 162.59, 167.79, 194.72. Мас-спектр: 334 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Знайдено, %: С 57.60, Н 5.79, N 12.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Розраховано, %: С 57.64, Н 5.74, N 12.16.

1-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-2-((4-((2-гідроксиетил)аміно)-6-метилпіримідин-2-іл)тіо)етан-1-он (3c)

Отримували з речовини **2b** аналогічно продукту **3a**. Кристалізували з ізопропілового спирту. Вихід 65%, безбарвні кристали, т. плавл. 162–164°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.05 с (3H, CH_3), 3.15 м (2H, CH_2), 3.32 розш. с (1H, CH_2), 3.43 розш. с (1H, OH), 4.64 с (2H, CH_2), 6.05 с (1H_{піримідин}), 7.35 розш. с (1H, NH), 7.41 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.49 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.74 д (2H_{аром}, J

7.6 Гц), 7.82 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 8.12 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 23.13, 25.39, 37.36, 42.40, 59.76, 100.21, 126.81, 126.98, 128.40, 129.02, 129.09, 135.06, 138.67, 144.69, 162.22, 167.73, 194.10. Мас-спектр: 380 $[M+H]^+$. Знайдено, %: С 66.40, Н 5.50, N 11.00. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Розраховано, %: С 66.47, Н 5.58, N 11.07.

1-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-2-((4((2,3-дигідроксипропіл)аміно)-6-метилпіримідин-2-іл)тіо)етан-1-он (3d) Отримували з речовини **2b** аналогічно продукту **3b**. Вихід 47%, безбарвні кристали, т. плавл. 142–145°C. ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.03 с (3H , CH_3), 2.99–3.04 м, (1H , CH), 3.22 с (2H , CH_2), 3.30–3.39 м (2H , CH_2 , 1H , OH), 3.54 с (1H , OH), 4.65 с (2H , CH_2), 6.07 с ($1H_{\text{піримідин}}$), 7.27 розш. с (1H , NH), 7.41 т ($1H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.48 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.73 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.81 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 8.11 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 22.04, 36.68, 37.41, 43.04, 63.77, 70.14, 100.39, 126.86, 127.00, 128.39, 129.03, 129.09, 134.96, 138.92, 144.62, 162.43, 167.83, 194.24. Мас-спектр: 410 $[M+H]^+$. Знайдено, %: С 64.48, Н 5.70, N 10.16. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Розраховано, %: С 64.53, Н 5.66, N 10.26.

2-((4-((2-Гідроксиетил)аміно)-6-фенілпіримідин-2-іл)тіо)-1-фенілетан-1-он (3e)

Отримували з речовини **2c** аналогічно продукту **3a**. Кристалізували з ізопропілового спирту. Вихід 63%, безбарвні кристали, т. плавл. 173–175°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.26 розш. с (2H , CH_2), 3.40 розш. с (2H , CH_2 , 1H , OH), 4.72 с (2H , CH_2), 6.71 с ($1H_{\text{піримідин}}$), 7.30 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.38 т ($1H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.57–7.53 м ($4H_{\text{аром}}$), 7.67 т ($1H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.76 розш. с (1H , NH), 8.09 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 37.57, 42.73, 59.51, 97.28, 126.23,

128.32, 128.52, 128.73, 129.99, 133.32, 136.23, 136.73, 159.71, 162.81, 168.89, 194.32. Мас-спектр: 366 $[M+H]^+$. Знайдено, %: С 65.70, Н 5.30, N 11.45. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Розраховано, %: С 65.73, Н 5.24, N 11.50.

2-((4-((2,3-Дигідроксипропіл)аміно)-6-фенілпіримідин-2-іл)тіо)-1-фенілетан-1-он (3f) Отримували з речовини **2c** аналогічно продукту **3b**. Вихід 44%, безбарвні кристали, т. плавл. 133–135°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.12 розш. с (1H , CH), 3.27 с (2H , CH_2), 3.40 розш. с (2H , CH_2 , 1H , OH), 3.59 с (1H , OH), 4.72 с (2H , CH_2), 6.74 с ($1H_{\text{піримідин}}$), 7.28 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.37 т ($1H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.54–7.45 м ($4H_{\text{аром}}$), 7.66 т ($1H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.72 розш. с (1H , NH), 8.07 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 29.77, 37.62, 43.43, 63.77, 97.41, 126.20, 128.33, 128.51, 128.74, 129.99, 133.33, 136.21, 136.72, 159.80, 162.8, 168.77, 194.49. Мас-спектр: 396 $[M+H]^+$. Знайдено, %: С 63.70, Н 5.40, N 10.60. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Розраховано, %: С 63.78, Н 5.35, N 10.63.

1-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-2-((4((2-гідроксиетил)аміно)-6-фенілпіримідин-2-іл)тіо)етан-1-он (3g)

Отримували з речовини **2d** аналогічно продукту **3a**. Кристалізували із суміші ацетонітріл-бензол (1:2). Вихід 50%, безбарвні кристали, т. плавл. 144–145°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.29 розш. с (2H , CH_2), 3.42 розш. с (2H , CH_2 , 1H , OH), 4.72 с (1H , CH_2), 6.72 с ($1H_{\text{піримідин}}$), 7.28 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.35 т ($1H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.41 т ($1H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.49 т ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.57 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.73 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 7.78 розш. с (1H , NH), 7.81 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц), 8.15 д ($2H_{\text{аром}}$, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 37.67, 42.59, 59.57, 97.35, 126.26, 126.87, 126.99, 128.42, 128.48, 129.08,

129.12, 129.98, 135.06, 136.69, 138.90, 144.57, 159.87, 162.77, 168.94, 193.94. Мас-спектр: 442 $[M+H]^+$. Знайдено, %: С 70.70, Н 5.30, N 9.50. $C_{26}H_{23}N_3O_2S$. Розраховано, %: С 70.73, Н 5.25, N 9.52.

1-([1,1'-Біфеніл]-4-іл)-2-((4((2,3-дигідроксипропіл)аміно)-6-фенілпіримідин-2-іл)тіо)етан-1-он (3h)

Отримували з речовини **2d** аналогічно продукту **3b**. Кристалізували із суміші ацетонітріл-бензол (1:2). Вихід 41%, безбарвні кристали, т. плавл. 148–151°C. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.18 розш. с (1H, CH), 3.33 с (2H, CH_2), 3.46 розш. с (2H, CH_2 , 1H, OH), 3.65 с (1H, OH), 4.75 с (2H, CH_2), 6.79 с (1H_{піримідин}), 7.27 т (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.34 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.41 т (1H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.47-7.50 м (4H_{аром}), 7.73 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 7.77 розш. с (1H, NH), 7.81 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц), 8.15 д (2H_{аром}, J 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6): 29.68, 38.19, 43.90, 64.28, 70.62, 97.91, 126.67, 127.33, 128.84, 128.91, 129.52, 129.55, 130.41, 135.46, 137.18, 139.37, 145.14, 160.19, 163.33, 169.30, 194.43. Мас-спектр: 472 $[M+H]^+$. Знайдено, %: С 68.70, Н 5.40, N 8.85. $C_{27}H_{25}N_3O_3S$. Розраховано, %: С 68.77, Н 5.34, N 8.91.

ВИСНОВКИ. Взаємодія 6-R-2-(2-оксо-2-арілетилтіо)-піримідин-4(3H)-онів із *n*-толуолсульфохлоридом призводить до утворення 4-метилбензосульфонатів, які у м'яких умовах під дією етаноламіну або 1-амінопропан-2,3-діолу перетворюються у відповідні 4-амінопохідні 2-(2-оксо-2-фенілетилтіо)-піримідинів. Запропонований метод можна рекомендувати у випадках, коли вихідний субстрат вміщує функціональні групи, лабільні за високих температур і чутливі до кислого середовища.



Роботу виконано в рамках проєкту НАН України «Продукти тонкого органічного синтезу на основі каталітичних перетворень гліцерину та його похідних» 0119U002032.

AMINATION OF 2-(2-OXO-2-ARYLETHYLTHIO)-PYRIMIDIN-4(3H)-ONE DERIVATIVES USING THE SULFONATE METHOD

A. A. Yavolovskii, A. S. Davtian,
L. V. Grishchuk, S. M. Pluzhnik-Gladyr,
I. M. Rakipov, Yu. E. Ivanov,
D. G. Chikhichin, G. L. Kamalov.

A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine,
Lustdorfska doroga, 86, Odessa, 65080, Ukraine,
e-mail: sergey_pluzhnik@ukr.net

A Derivatives of 2-thiouracil are characterized by wide spectrum of biological activity, which is characteristic of most representatives this heterocycles class. In particular, 2-(2-oxo-2-phenylethylthio)-pyrimidin-4(3H)-ones belong to the group of non-nucleoside inhibitors of HIV-1 reverse transcriptase. The antimalarial properties of 2-(2-oxo-2-phenylethylthio)-4-R-pyrimidine derivatives, which proved to be effective inhibitors of ClpP protease of *Plasmodium falciparum*, are being studied. Known examples of 2-(2-oxo-2-phenylethylthio)-pyrimidines modification at the "4" position of the heterocycle are limited to use 4-chloro derivatives, which, in turn, are formed according to the classical method by reaction of pyrimidine-4(3H)-ones with $POCl_3$ at boiling point of reaction mixture. In this work, we

present an alternative version of modification the above-mentioned class of compounds. By amination amide function of 6-R-2-(2-oxo-2-arylethylthio)-pyrimidin-4(3H)-ones derivatives of with ethanolamine and 1-aminopropane-2,3-diol using sulfonate method, synthesized and characterized new compounds a 6-R-2-(2-oxo-2-phenylethylthio)-pyrimidines series by spectral methods. The advantages of this scheme are discussed (the formation of intermediate sulfonates and the amination stage do not require harsh conditions and are carried out with satisfactory yields). The proposed scheme can be recommended in cases where the original substrate contains functional groups that are labile at high temperatures and sensitive to an acidic environment.

Key words: 2-(2-oxo-2-phenylethylthio)-pyrimidines, amination, sulfonate method.

ЛІТЕРАТУРА

1. C. Mugnaini, M. Alongi, A. Togninelli, H. Gevariya, A. Brizzi, F. Manetti, C. Bernardini, L. Angeli, A. Tafi, L. Bellucci, F. Corelli, S. Massa, G. Maga, A. Samuele, M. Facchini, I. Clotet-Codina, M. Armand-Ugón, J. A. Esté, M. Botta. Dihydro-alkylthio-benzyl-oxypyrimidines as Inhibitors of Reverse Transcriptase: Synthesis and Rationalization of the Biological Data on Both Wild-Type Enzyme and Relevant Clinical Mutants. *J. Med. Chem.* 2007. Vol. 50. P. 6580–6595. doi: 10.1021/jm0708230
2. Y. He, F. Chen, G. Sun, Y. Wang, De Clercq, J. Balzarini, C. Pannecouque. 5-Alkyl-2-[(aryl and alkyloxy carbonylmethyl)thio]-6-(1-naphthylmethyl) pyrimidin-4(3H)-ones as an unique HIV reverse transcriptase inhibitors of S-DABO series. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004. Vol. 14. P. 3173–3176. doi: 10.1016/j.bmcl.2004.04.008
3. S. Mundra, V. Thakur, A. M. Bello, S. Rathore, M. Asad, L. Wei, j. Yang, S. K. Chakka, R. Mahesh, P. Malhotra, A. Mohammed. A novel class of Plasmodial ClpP protease inhibitors as potential antimalarial agents. *Bioorganic & Medicinal Chem.* 2017. N25. P. 5662–5677. doi: 10.1016/j.bmc.2017.08.049
4. Lamsa J. A Method for the preparation of a 2,4-diamino-3-oxy-pyrimidine derivative // EP 0270201A1 (1988). Avail. URL: <http://ep.espacenet.com>.
5. A. A. Yavolovskii, D. E. Stepanov, L. V. Grishchuk, S. M. Pluzhnik-Gladyr, I. M. Rakipov, Yu. E. Ivanov, G. L. Kamalov Specific Features of Tosylation of 2-Substituted Pyrimidin-4(3H)-ones Containing a Double Bond in the α -Position of the Side Chain *Russ J Org. Chem.* 57, 1841–1846 (2021). doi.org/10.1134/S1070428021110051
6. D. T. Hurst, C. Beautont, D. T. E. Jones, D. A. Kingsley, J. D. Partridge, T. Rutherford. The Chemistry of Pyrimidinethiols. II. The Preparation and Reactions of Some 2-Arenecarbonylmethylthiopyrimidines. *J. Aust. J. Chem.* 1988. V 41. P. 1209–1219. doi: 10.1071/CH9881209
7. D. E. Stepanov, L. V. Grishuk, R. Yu. Ivanov, A. A. Yavolovskii, G. L. Kamalov. A simple approach to the synthesis of 2-(2-amino-4-arylthiazol-5-yl)pyrimidines. *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. N3 (83). P. 526–529. doi: 10.1134/S1070363213030195
8. S. V. Murashko, V. E. Ptrun'kin, V. N. Evreev. 1-aminopropandiol-2,3. In: "Reagents and highly pure substances. Methods for obtaining chemical reagents and highly pure substances. Vol 5. M., NIITECHIM. 1976. C. 17–19 (*in Russian*).

REFERENCES

1. Mugnaini C., Alongi M., Togninelli A., Gevariya H., Brizzi A., Manetti F., Bernardini C., Angeli L., Tafi A., Bellucci L., Corelli F., Massa S., Maga G., Samuele A., Facchini M., Clotet-Codina I., Armand-Ugón M., Esté J.A., Botta M. Dihydro-alkylthio-benzyl-oxypyrimidines as

- Inhibitors of Reverse Transcriptase: Synthesis and Rationalization of the Biological Data on Both Wild-Type Enzyme and Relevant Clinical Mutants. *J. Med. Chem.* 2007. **50**: 6580–6595. doi: 10.1021/jm0708230
2. He Y., Chen F., Sun G., Wang Y., Clercq De, Balzarini J., Pannecouque C. 5-Alkyl-2-[(aryl and alkyloxylcarbonylmethyl)thio]-6-(1-naphthylmethyl) pyrimidin-4(3H)-ones as an unique HIV reverse transcriptase inhibitors of S-DA-BO series. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004. **14**: 3173–3176. doi: 10.1016/j.bmcl.2004.04.008
 3. Mundra S., Thakur V., Bello A.M., Rathore S., Asad M., Wei L., Yang J., Chakka S.K., Mahesh R., Malhotra P., Mohmmmed A. A novel class of Plasmodial ClpP protease inhibitors as potential antimalarial agents. *Bioorganic & Medicinal Chem.* 2017. **25**: 5662–5677. doi: 10.1016/j.bmc.2017.08.049
 4. Lamsa J. A Method for the preparation of a 2,4-diamino-3-oxy-pyrimidine derivative. EP 0270201A1. 1988. Avail. URL: <http://ep.espacenet.com>.
 5. Yavolovskii A.A., Stepanov D.E., Grishchuk L.V., Pluzhnik-Gladyr S.M., Rakipov I.M., Ivanov Yu.E., Kamalov G.L. Specific Features of Tosylation of 2-Substituted Pyrimidin-4(3H)-ones Containing a Double Bond in the α -Position of the Side Chain. *Russ. J. Org. Chem.* 2021. **57**: 1841–1846. doi.org/10.1134/S1070428021110051
 6. Hurst D.T., Beautont C., Jones D.T.E., Kingsley D.A., Partridge J.D., Rutherford T. The Chemistry of Pyrimidinethiols. II. The Preparation and Reactions of Some 2-Arenecarbonylmethylthiopyrimidines. *J. Aust. J. Chem.* 1988. **41**: 1209–1219. doi: 10.1071/CH9881209
 7. Stepanov D.E., Grishuk L.V., Ivanov R.Yu., Yavolovskii A.A., Kamalov G.L.. A simple approach to the synthesis of 2-(2-amino-4-arylthiazol-5-yl)pyrimidines. *Rus. J. Gen. Chem.* 2013. **3**(83): 526–529. doi: 10.1134/S1070363213030195
 8. Murashko S.V., Ptrun'kin V.E., Evreev V.N. 1-aminopropandiol-2,3. In: "Reagents and highly pure substances. Methods for obtaining chemical reagents and highly pure substances. M., NIITECHIM. 1976. 5. 17–19 (in Russian).

Стаття надійшла 07.02.2023.