

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

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 90 / Vol. 90

2024

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. М. Козачкова, Н. В. Царик, О. В. Пальчик, **В. І. Пехньо,**

В. В. Трачевський, О. П. Качоровська

ВЗАЄМОДІЯ ПАЛАДІЮ(II) З АЛКІЛЕНДІАМІНТЕТРА(МЕТИЛЕН-
ФОСФОНОВИМИ) КИСЛОТАМИ47

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

С. В. Кулешов, І. А. Новоселова, В. І. Шинкаренко, А. О. Омельчук

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ КАРБІДІВ МОЛІБДЕНУВ СОЛЬОВИХ
РОЗПЛАВАХ: ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АСПЕКТ59

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Н. В. Лютенко, Ц. Хань, А. Взорек, К. Д. Кліка, Т. Оно, В. А. Солошонок

КАТАЛІЗОВАНИЙ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ СИНТЕЗ
ФТОРВМІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІВ71

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O.M. Kozachkova, N.V. Tsaryk, O.V. Palchyk, V.I. Pekhnyo,

V.V. Trachevskyi, O.P. Kachorovska

INTERACTION OF PALLADIUM(II) WITH ALKYLENEDIAMINETETRA(METHYL-
ENEPHOSPHONIC) ACIDS.47

PHISICAL CHEMISTRY

S.V. Kuleshov, I.A. Novoselova, V.I. Shynkarenko, A.O. Omel'chuk

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF MOLYBDENUM CARBIDES IN MOLTEN SALTS:
THEROMODYNAMIC ASPECT.59

ORGANIC CHEMISTRY

N.V. Lyutenko, J. Han, A. Wzorek, K.D. Klika, T. Ono, V.A. Soloshonok

CARBON NANOTUBES-CATALYZED SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING
HETEROCYCLES.....71

INTERACTION OF PALLADIUM(II) WITH ALKYLENEDIAMINETETRA(METHYLENEPHOSPHONIC) ACIDS.

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

^a*Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences,*

32/34 prosp. Acad. Palladina, 03142 Kyiv, Ukraine;

^b*Technical center of NAS of Ukraine, National Academy of Sciences of Ukraine,*

13 vul. Pokrovska, 04079 Kyiv, Ukraine;

^c*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",*

37 prosp. Beresteyskyi, 03056 Kyiv, Ukraine

**e-mail: akozachkova62@gmail.com*

The interaction of K_2PdCl_4 with ethylenediaminetetra(methylenephosphonic) (edtmp, H_8L^1) and pentamethylenediaminetetra(methylenephosphonic) (pendtmp, H_8L^2) acids in solutions with physiological chloride ion concentration (0.15 mol L^{-1} KCl) was studied by pH-potentiometry, UV-Vis and NMR spectroscopy. It was established that in the Pd(II)-edtmp and Pd(II)-pendtmp systems at a metal-ligand ratio of 1:1, complexes of equimolar composition $[Pd(H_4L^{1,2})Cl_2]^{4-}$, $[Pd(H_3L^{1,2})Cl]^{4-}$, $[Pd(H_2L^{1,2})Cl]^{5-}$, $[Pd(HL^{1,2})Cl]^{6-}$, and $[Pd(L^{1,2})Cl]^{7-}$ are formed, for which formation constants were calculated, and distribution diagrams of equilibrium concentrations were constructed as a function of solution pH. A bidentate mode of coordination of edtmp and pendtmp to the central metal ion by the nitrogen and oxygen atoms of the phosphonate group in the $[Pd(H_4L^{1,2})Cl_2]^{4-}$ complex and a tridentate mode by a nitrogen atom and two oxygen atoms of two phosphonate groups of one aminodi(methylphosphonate) moiety of ligands in complexes of the compositions $[Pd(H_3L^{1,2})Cl]^{4-}$, $[Pd(H_2L^{1,2})Cl]^{5-}$, $[Pd(HL^{1,2})Cl]^{6-}$, and $[Pd(L^{1,2})Cl]^{7-}$ were determined. At the concentration ratio Pd(II)-edtmp=2:1 at $pH > 3$, sparingly soluble hydrolysis products were formed in solutions, indicating the absence of interaction between the non-coordinated aminodi(methylphosphonate) moiety of the ligand and Pd(II) to form a binuclear complex. In contrast to edtmp, the system $K_2[PdCl_4]$ -pendtmp at a 2:1 ratio exhibited the formation of binuclear complexes $[Pd_2(H_3L^2)Cl_4]^{5-}$, $[Pd_2(H_2L^2)Cl_2]^{4-}$, $[Pd_2(HL^2)Cl_2]^{5-}$, and $[Pd_2(L^2)Cl_2]^{6-}$. In the $[Pd_2(H_3L^2)Cl_4]^{5-}$ complex, two aminodi(methylphosphonate) moieties of pendtmp are coordinated to two Pd(II) ions in a bidentate mode by nitrogen and oxygen atoms of the phosphonate group, and in the complexes $[Pd_2(H_2L^2)Cl_2]^{4-}$, $[Pd_2(HL^2)Cl_2]^{5-}$, and $[Pd_2(L^2)Cl_2]^{6-}$, they are coordinated in a tridentate mode by a nitrogen atom and two oxygen atoms of two phosphonate groups.

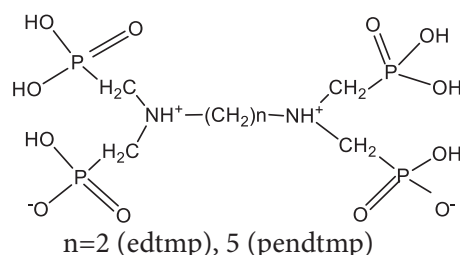
Keywords: aminopolyphosphonates, palladium complexes, formation constants.

INTRODUCTION. The synthesis and investigation of complex compounds of metal ions with aminopolyphosphonates (APPs) are of significant interest due to their wide application in industry, agriculture, and medicine. The medical application of this class of compounds is based on their affinity to the bone matrix, which determines the ability of phosphonate-containing compounds to accumulate in the sites of bone tissue lesion caused by malignant tumors or metastases [1, 2]. Stable complexes of ethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid (edtmp) with radionuclides ^{153}Sm , ^{166}Ho , ^{177}Lu , and ^{90}Y have been synthesized as therapeutic agents for the diagnosis and palliative treatment of patients with bone lesions [3, 4]. This has led to numerous studies on the complex formation of APPs with a range of lanthanides, alkaline earth metals, and 3d-metals, which involved determining the stability of the formed complexes, the composition of their inner coordination sphere, and the mode of ligand coordination to the metal ion.

The combination of platinum-group metals with APPs in a complex offers the potential for directed delivery of cytotoxic agents to bone lesions, offering a promising avenue for the creation of potent anti-tumor treatments. Notably, among the platinum group metals, palladium(II) compounds demonstrate cytotoxic effects comparable to platinum compounds but with markedly reduced toxicity [5]. In review articles on chemotherapeutic agents based on Pd(II) complexes with bulky aromatic or aliphatic nitrogen- and sulfur-containing ligands, the importance of the strategy for developing anticancer drugs based on them is emphasized [6, 7].

In the previous article, the results of the study of the acid-base properties of ethylene-

diaminetetra(methylenephosphonic) acid (edtmp, H_8L^1) and pentamethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid (pendtmp, H_8L^2) were presented [8]. The presence of four acidic PO_3^{2-} groups and two basic nitrogen atoms in the molecules of edtmp and pendtmp determines diverse possibilities for their coordination to Pd(II), formation both of complexes with ligand anions with different degrees of protonation, and binuclear complexes.



In this work we have studied reactions of Pd(II) with edtmp and pendtmp acids in solutions with chloride ion concentration (0.15 mol L^{-1}) at Pd(II):ligand ratios of 1:1 and 2:1.

EXPERIMENT AND DISCUSSIONS OF THE RESULTS. N,N,N',N'-ethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid hydrate, obtained from 'abcr' Germany, and N,N,N',N'-pentamethylenediaminetetra(methylenephosphonic) acid (pendtmp) synthesized *via* a modified Kabachnik-Fields reaction [8] were used in the work. The starting salt K_2PdCl_4 was prepared as described in [9].

All the experiments were accomplished in aqueous solution at a constant temperature of $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ in a temperature-controlled vessel and constant concentrations of KCl (0.15 mol L^{-1}). The pH measurements of solutions were performed using a 827 pH lab meter (Metrohm). Standard buffer solutions with pH 1.68, 6.86, and 9.18 were used for pH meter calibration. The spectrophotometric studies

were conducted for a series of solutions with metal:ligand ratios of 1:1 and 2:1 at Pd(II) concentrations of $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. The electronic absorption spectra (EAS) were recorded using a Specord-M40 spectrophotometer in a quartz cuvette ($l=0.2 \text{ cm}$ and 1 cm). The nuclear magnetic resonance (NMR) spectra ($^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$) were recorded on a Bruker AVANCE 400 spectrometer without deuterium stabilization of the resonance conditions. ^{31}P NMR chemical shifts values were determined relative to external 85% H_3PO_4 . The pH measurements, recording of EASs, and NMR spectra were conducted 24 hours after the preparation of a series of solutions containing palladium(II) and ligand.

The formation constants of complexes were calculated using the PSEQUAD program [10] based on pH-potentiometry and spectrophotometry data of two parallel series from the formula: $\beta = [\text{M}_x\text{L}_y\text{H}_z\text{Cl}_q] / [\text{M}]^x[\text{L}]^y[\text{H}]^z[\text{Cl}]^q$ and using formation constants of protonated forms

of the alkylendiaminetetra(methylenephosphonic) acids under study. The composition of the inner coordination sphere (chromophore) of the palladium(II) complexes was determined by comparing the positions of the absorption band maxima in the EASs ($\nu_{\text{exp.}}$) with the position of the maximum calculated by formula (1):

$$\nu_{\text{calc.}} = n_1\nu(\text{Cl}) + n_2\nu(\text{O}_{\text{aqua}}) + n_3\nu(\text{N}_{\text{amin.}}) + n_4\nu(\text{O}_{\text{phosphon.}}) \quad (1),$$

where n_i is the number of donor atoms of each type; ν is the increment value for a donor atom of each type (cm^{-1}): $\nu(\text{Cl}) = 5170$, $\nu(\text{O}_{\text{aqua}}) = 6580$, $\nu(\text{N}_{\text{amin.}}) = 8460$ and $\nu(\text{O}_{\text{phosphon.}}) = 6831$ [11, 12].

The interaction of K_2PdCl_4 with edtmp.

The electronic absorption spectra (EASs) of solutions of the K_2PdCl_4 -edtmp=1:1 system upon addition of 1 to 8 equivalents of base in the pH range of 1.92–9.21 are shown in Figure 1.

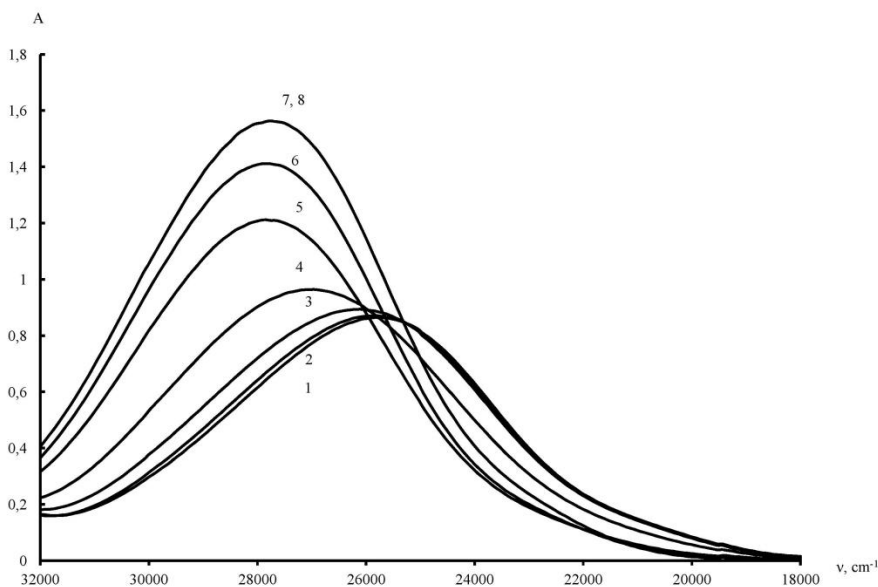
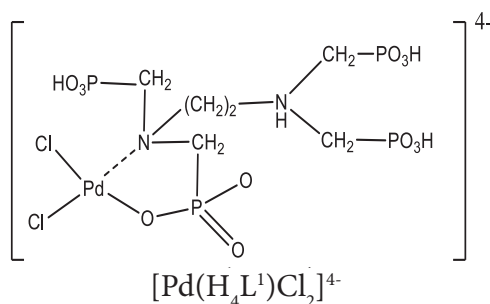


Fig. 1. EASs of the K_2PdCl_4 -edtmp=1:1 system ($C_{\text{Pd(II)}}=C_{\text{edtmp}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{KCl}}=0.15 \text{ mol L}^{-1}$, pH: 1.92 (1); 2.13 (2); 2.53 (3); 3.28 (4); 4.40 (5); 6.41 (6); 7.21 (7); 9.21 (8)).

The position of the absorption band maximum in the EASs of solutions with pH 1.92 and 2.13 at 25800 cm⁻¹ indicates the formation of a complex with the chromophore composition [Pd;N_{amin.}; O_{phosphon.}; 2Cl] (ν_{calc.} = 25600 cm⁻¹). In this complex, the ligand is bidentately coordinated to Pd(II) by the nitrogen and oxygen atoms of the phosphonate group. The formation constant of this complex was determined from spectrophotometry and pH-potentiometry data of solutions with constant concentration of K₂PdCl₄ and concentration of edtmp



varying to the metal-to-ligand ratio of 1:1 (see Table 1).

The shift of the absorption band maximum to 27600 cm⁻¹ upon pH increase to 4.40 can be explained by the formation of a complex with chromophore of the composition [Pd; Namin.; 2Ophosphon.; Cl] (ν_{calc.} = 27300 cm⁻¹), where edtmp coordinates to Pd(II) in a tridentate manner through a nitrogen atom and two oxygen atoms of the phosphonate groups of one aminodi(methylenephosphonate) moiety.

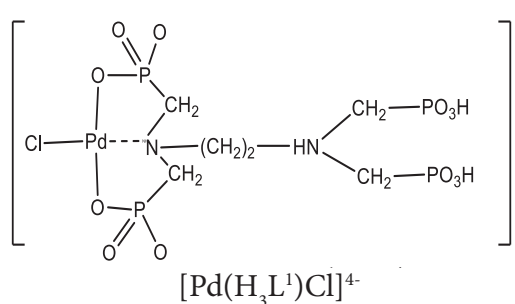


Table 1.

Calculated formation constants of complexes of Pd(II) with edtmp and pendtmp.

The composition of complexes*	lgβ
[Pd(H ₄ L ¹)Cl ₂] ⁴⁻	52.41 (9)
[Pd(H ₃ L ¹)Cl] ⁴⁻	47.84 (9)
[Pd(H ₂ L ¹)Cl] ⁵⁻	41.60 (8)
[Pd(HL ¹)Cl] ⁶⁻	34.24 (6)
[Pd(L ¹)Cl] ⁷⁻	26.40 (7)
{Pd(H ₂ L ²)Cl ₂ }	37.20 (6)
{Pd(HL ²)Cl}	31.31 (4)
{Pd(L ²)Cl}	23.60 (5)
{Pd ₂ (HL ²)Cl ₂ }	46.17 (9)
{Pd ₂ LCl ₂ }	41.87 (8)
{Pd ₂ LH ₋₁ }	34.60 (8)
{Pd ₂ LH ₋₂ }	25.32 (8)

* - in [] is given the actual composition of complexes, and in { } the conditional composition of complexes.

The invariable position of the absorption maximum at 27600 cm⁻¹ in the EASs at pH 4.40 – 9.11 indicates the formation of a number of complexes with the same chromophore upon sequential deprotonation of the coordinated ligand.

The calculated formation constants of Pd(II) complexes with edtmp were used to construct distribution diagrams of their equilibrium concentrations as a function of pH (Fig. 2).

As evident from the diagram, complex formation in the system K₂[PdCl₄]-edtmp occurs already in strongly acidic conditions at pH < 2. At physiological pH values, the dominant complexes are [Pd(H₂L¹)Cl]⁵⁻ and [Pd(HL¹)Cl]⁶⁻.

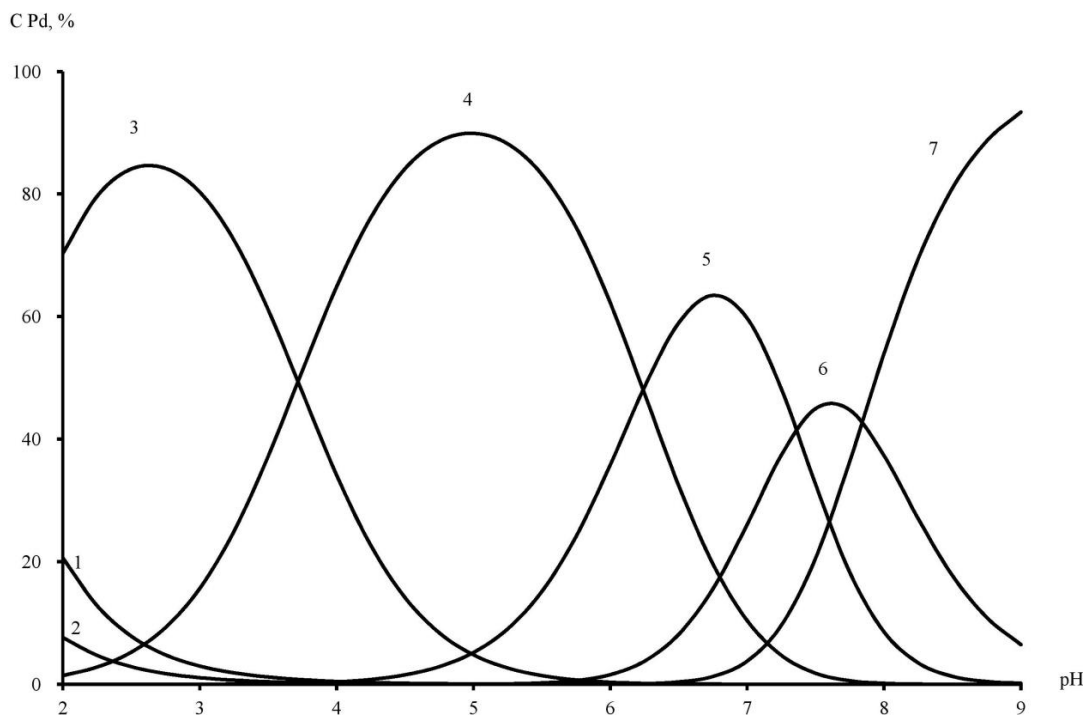


Fig. 2. Equilibrium concentration distribution diagram for the complexes formed in the K_2PdCl_4 -edtmp=1:1 system ($C_{KCl}=0.15 \text{ mol L}^{-1}$; $[PdCl_4]^{2-}$ (1); $[PdCl_3]^-$ (2); $[Pd(H_4L^1)Cl_2]^{4-}$ (3); $[Pd(H_3L^1)Cl]^{4-}$ (4); $[Pd(H_2L^1)Cl]^{5-}$ (5); $[Pd(HL^1)Cl]^{6-}$ (6); $[Pd(L^1)Cl]^{7-}$ (7)).

To investigate the potential formation of a binuclear complex upon binding by excess Pd(II) the free aminodi(methylenephosphonate) moiety of edtmp, complexation reactions were studied in the system $K_2[PdCl_4]$ -edtmp=2:1. In solutions of this system under the conditions of double excess of Pd(II) at $pH > 3$, the formation of sparingly soluble hydrolysis products was observed, indicating the absence of interaction between the free aminodi(methylenephosphonate) moiety of the ligand and excess Pd(II) to form a binuclear complex. In this case, the absence of binuclear complex formation can be explained by steric hindrances.

The proposed scheme of complex formation in the K_2PdCl_4 -edtmp=1:1 system was confirmed by ^{31}P NMR spectroscopy data (Fig. 3).

In the ^{31}P NMR spectra of solutions in the pH range of 1.92 to 3.28, three signals of phosphorus nuclei were observed. The signals at $\delta P \sim 41.0 \text{ ppm}$ and $\delta P \sim 8.8 \text{ ppm}$, which exhibit equal integral intensities, correspond to the coordinated and free phosphonate groups of one aminodi(methylenephosphonate) moiety in the complex $[Pd(H_4L^1)Cl_2]^{4-}$. The signal of phosphorus nuclei at $\delta P \sim 10.5 \text{ ppm}$, whose integral intensity is twice as high, corresponds to the two phosphonate groups of the free aminodi(methylenephosphonate) moiety of the ligand. In the ^{31}P NMR spectra of solutions with $pH > 4.40$, two signals of phosphorus nuclei with equal integral intensities were observed upon the formation of complexes with edtmp tridentately coordinated to the central metal

ion. The signal at $\delta P \sim 33.9$ ppm corresponds to the two coordinated phosphonate groups of the one aminodi(methylphosphonate) moiety, while the signal at $\delta P \sim 7.6$ ppm corresponds to non-coordinated phosphonate groups of another aminodi(methylphosphonate) moiety of

the ligand. Thus, the sequence of complex formation in the system $K_2[PdCl_4]$ –edtmp=1:1, as depicted by the equilibrium concentration distribution diagram for complexes (Fig. 2), is consistent with the ^{31}P NMR spectroscopy data.

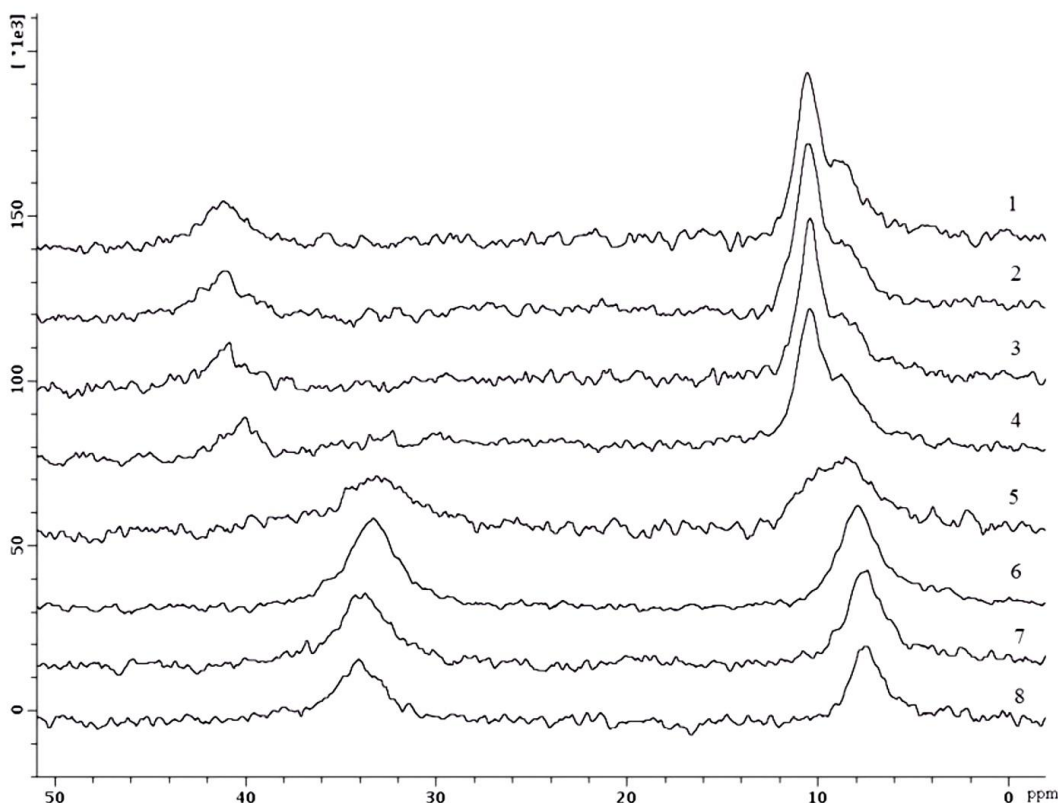


Fig. 3. ^{31}P -{H} NMR spectra of the K_2PdCl_4 –edtmp=1:1 system ($C_{Pd(II)} = C_{edtmp} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol L $^{-1}$, pH: 1.92 (1); 2.13 (2); 2.53 (3); 3.28 (4); 4.40 (5); 6.41 (6); 7.21 (7); 9.21 (8)).

Interaction of K_2PdCl_4 with pendtmp.

In the EASs of the $K_2[PdCl_4]$ –pendtmp=1:1 system upon pH increase from 2.50 to 4.10, a shift of the absorption band with a maximum at 21600 cm $^{-1}$, corresponding to a mixture of $[PdCl_4]^{2-}$ and $[PdCl_3H_2O]^-$, to 25600 cm $^{-1}$ was observed, indicating the formation of a complex with chromophore of the composition $[Pd; N_{amin.}; O_{phosphon.}; 2Cl]$ (Fig. 4a). Further shift of

the absorption band maximum to 26900 cm $^{-1}$, observed upon pH change from 4.99 to 7.73, corresponds to the formation of complexes with the same chromophore composition $[Pd; N_{amin.}; 2O_{phosphon.}; Cl]$.

In the pH range of 2.51 to 8.46 of the aqueous solutions of the $K_2[PdCl_4]$ –pendtmp=2:1 system, changes in the absorption band position similar to those observed in the

$K_2[PdCl_4]$ -pendtmp=1:1 system were recorded with nearly a twofold increase in the intensity of the absorption bands with maxima at 25600 cm^{-1} and 26900 cm^{-1} , respectively (Fig. 4b). This suggests the formation in this system of binuclear complexes with the coordination of two Pd(II) ions to the two aminodi(methylenephosphonate) moieties of pendtmp. Thus, binuclear complexes contain two chromophoric groups each: $[Pd; N_{amin.}; O_{phosphon.}; 2Cl]$ or $[Pd; N_{amin.}; 2O_{phosphon.}; Cl]$.

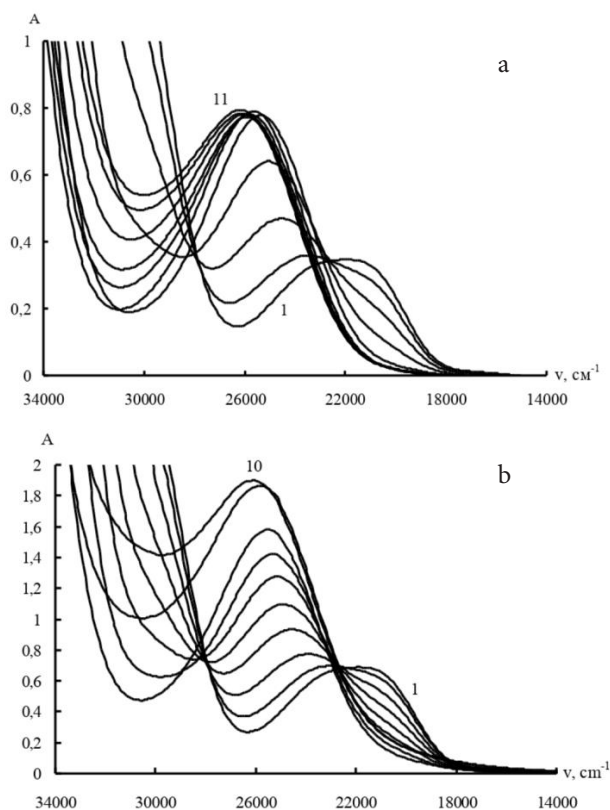


Fig. 4. EASs of the K_2PdCl_4 -pendtmp system ((a) $C_{Pd(II)} = C_{pendtmp} = 2.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, $C_{KCl} = 0.15\text{ mol L}^{-1}$, pH: 2.50 (1); 2.88 (2); 3.22 (3); 3.57 (4); 4.10 (5); 4.99 (6); 5.68 (7); 6.41 (8); 7.27 (9); 7.66 (10); 7.73 (11), (b) $C_{Pd(II)} = 5 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, $C_{pendtmp} = 2.5 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, pH: 2.51 (1); 2.81 (2); 3.09 (3); 3.36 (4); 3.61 (5); 3.81 (6); 4.35 (7); 5.43 (8); 7.93 (9); 8.46 (10)).

In Table 1, the conditional composition of Pd(II) complexes with pendtmp is presented, for which formation constants were calculated considering the formation constants of the protonated forms of pendtmp as for a conditionally pentadentate acid [8].

Diagrams of equilibrium concentration distribution of complexes as a function of pH were constructed, based on calculated formation constants of Pd(II) complexes with pendtmp, for the systems K_2PdCl_4 -pendtmp=1:1 and 1:2, which show the conditional and real compositions of complexes (Fig. 5).

It is seen from Fig. 5 that complex formation in the K_2PdCl_4 -pendtmp=1:1 system begins at pH~3, which is higher than the corresponding pH value for the $K_2[PdCl_4]$ -edtmp=1:1 system. It should be noted that at the same pH values, the composition of equimolar Pd(II) complexes with pendtmp contains ligand forms with higher degree of protonation than in the case of equimolar complexes of Pd(II) with edtmp. Formation of equimolar and binuclear complexes in the $K_2[PdCl_4]$ -pendtmp system is confirmed by ^{31}P NMR spectroscopy data.

In the ^{31}P NMR spectra of solutions of the system $K_2[PdCl_4]$ -pendtmp=1:1, the redistribution of integral intensity between the signals of phosphorus nuclei of free phosphonate groups with $\delta P \sim 7.7\text{ ppm}$ and the signals of the coordinated phosphonate groups with $\delta P \sim 36.5\text{ ppm}$ and $\delta P \sim 33.4\text{ ppm}$ upon pH increase from 2.95 to 3.97 may indicate the formation of complexes of the equimolar composition $[Pd(H_4L^2)Cl_2]^{4-}$ with the chromophore $[Pd; N_{amin.}; O_{phosphon.}; 2Cl]$ and $[Pd(H_3L^2)Cl]^{4-}$ with the chromophore $[Pd; N_{amin.}; 2O_{phosphon.}; Cl]$ (Fig. 6a). The presence of two signals of phosphorus nuclei of coordinated phosphonate groups in a down-field region, each of which is a superposition of

several signals, may be due to the presence of several conformational states of the ligand in the coordination sphere of the complexes [13]. Upon further increase in pH, deprotonation of

the coordinated ligand occurs without change in the donor composition of the coordination sphere of the complexes.

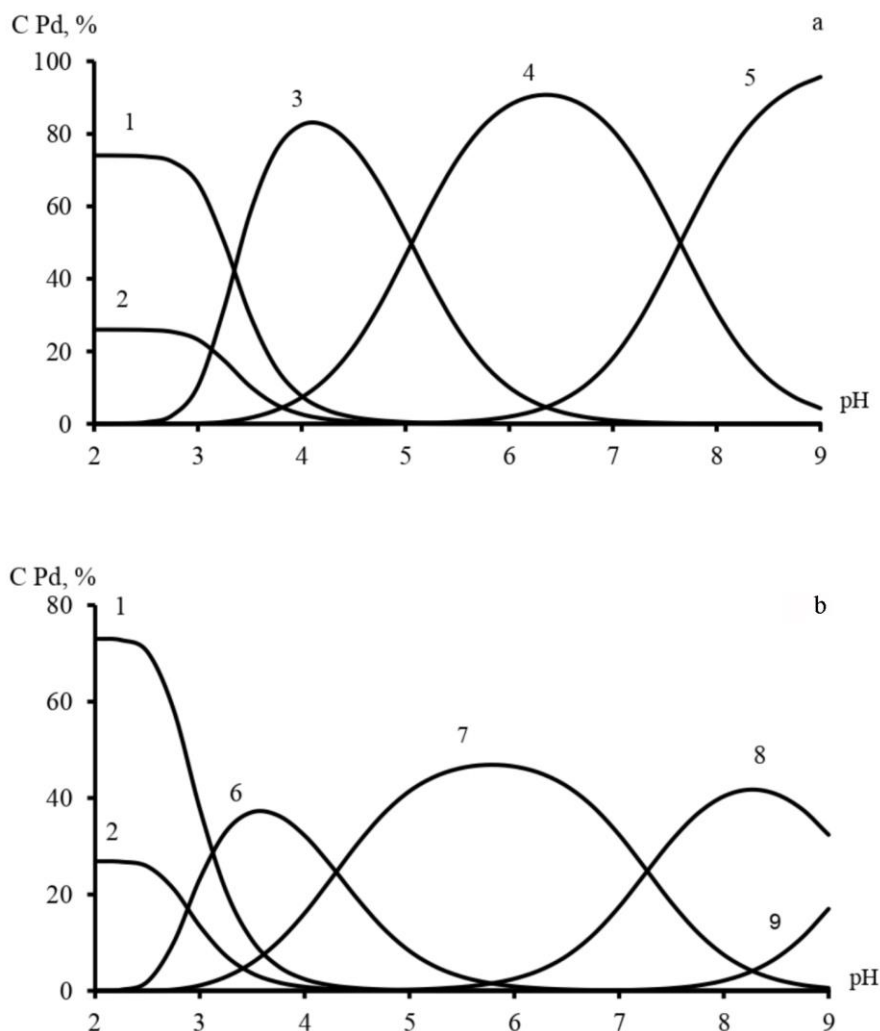


Fig. 5. Equilibrium concentration distribution diagrams complexes in the K_2PdCl_4 -pendtmp systems* ((a) $K_2[PdCl_4]$ -pendtmp=1:1, (b) $K_2[PdCl_4]$ -pendtmp=2:1. ($[PdCl_4]^{2-}$ (1); $[PdCl_3]^-$ (2); $\{Pd(H_2L^2)Cl_2\}$ $[Pd(H_4L^2)Cl_2]^{4+}$ (3); $\{Pd(HL^2)\}$ $[Pd(H_3L^2)Cl]^{4+}$ (4); $\{Pd(L^2)\}$ $[Pd(H_2L^2)Cl]^{5-}$ (5); $\{Pd_2(HL^2)Cl_4\}$ $[Pd_2(H_3L^2)Cl_4]^{5-}$ (6); $\{Pd_2(L^2)Cl_2\}$ $[Pd_2(H_2L^2)Cl_2]^{4+}$ (7); $\{Pd_2(H_{-1}L^2)Cl_2\}$ $[Pd_2(HL^2)Cl_2]^{5-}$ (8); $\{Pd_2(H_{-2}L^2)Cl_2\}$ $[Pd_2(L)Cl_2]^{6-}$ (9)).

*- in [] is given the actual composition of complexes and in { } the conditional composition of complexes.

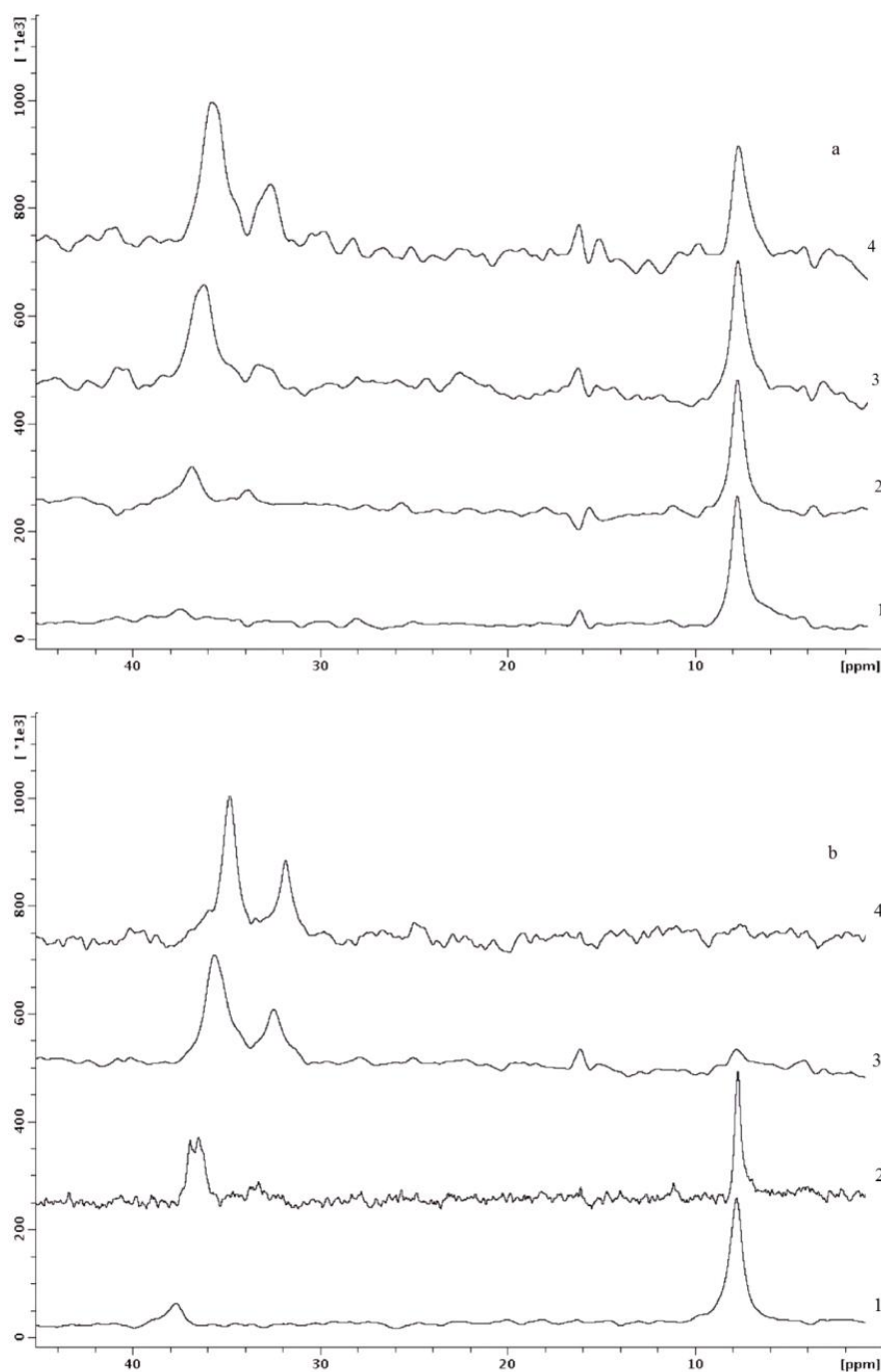
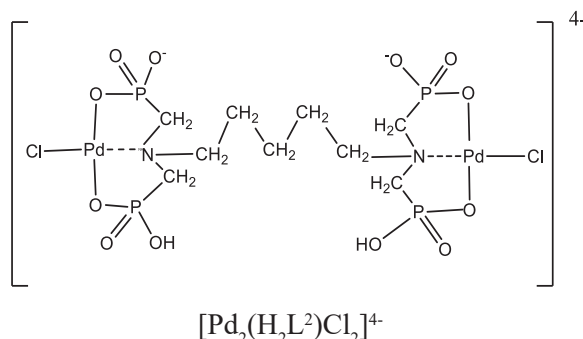
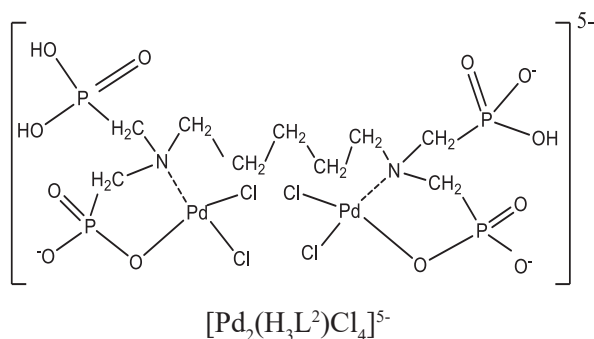


Fig. 6. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra of the $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]\text{-pendtmp}$ systems ((a) $C_{\text{Pd(II)}} = C_{\text{pendtmp}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH: 2.95 (1); 3.27 (2); 3.61 (3); 3.97 (4). (b) $C_{\text{Pd(II)}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $C_{\text{pendtmp}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH: 2.28 (1); 3.42 (2); 4.11 (3); 4.69 (4)).

As can be seen from the ^{31}P NMR spectra of solutions of the $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ –pendtmp=2:1 system in the pH range of 2.28–3.42, in the down field region there are signals of phosphorus nuclei that correspond to phosphonate groups coordinated to Pd(II), and in the upfield region to the free phosphonate groups of the ligand (Fig. 6b). The presence of signals from phosphorus nuclei in coordinated phosphonate

groups ($\delta\text{P}\sim 36.5$ ppm and $\delta\text{P}\sim 33.4$ ppm) and the absence of signals of phosphorus nuclei of free phosphonate groups at $\text{pH}>4.11$ indicate the formation of binuclear complexes with the coordination of two aminodi(methylenephosphonate) moieties of the ligand to two Pd(II) ions, the donor environment of each of which has the composition $[\text{Pd}; \text{N}_{\text{amin.}}; 2\text{O}_{\text{phosphon.}}; \text{Cl}]$.



Binuclear Pd(II) complexes with pendtmp exist in solution as several conformers, as evidenced by the presence in the ^{31}P NMR spectra of two signals of the phosphorus nuclei of coordinated phosphonate groups in a down field region.

CONCLUSIONS. The results of the study have shown that in the systems $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ –edtmp=1:1 and $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ –pendtmp=1:1, complexes of equimolar composition $[\text{Pd}(\text{H}_4\text{L}^{1,2})\text{Cl}_2]^{4-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_3\text{L}^{1,2})\text{Cl}]^{4-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^{1,2})\text{Cl}]^{5-}$, $[\text{Pd}(\text{HL}^{1,2})\text{Cl}]^{6-}$, and $[\text{Pd}(\text{L}^{1,2})\text{Cl}]^{7-}$ are formed. Electron and ^{31}P NMR spectroscopic data indicate the bidentate mode of coordination of edtmp and pendtmp to the central metal ion *via* the nitrogen and oxygen atoms of the phosphonate group in the complex $[\text{Pd}(\text{H}_4\text{L}^{1,2})\text{Cl}_2]^{4-}$ and a tridentate coordination of ligands by a nitrogen atom and two oxygen atoms of two phosphonate groups of one aminodi(methy-

lenephosphonate) moiety in the complexes $[\text{Pd}(\text{H}_3\text{L}^{1,2})\text{Cl}]^{4-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{L}^{1,2})\text{Cl}]^{5-}$, $[\text{Pd}(\text{HL}^{1,2})\text{Cl}]^{6-}$, and $[\text{Pd}(\text{L}^{1,2})\text{Cl}]^{7-}$. At a metal concentration ratio of 2:1 in the case of edtmp, the formation of sparingly soluble hydrolysis products was observed in solutions, indicating the impossibility of formation of a binuclear complex with the coordination of the second aminodi(methylenephosphonate) moiety of edtmp by excess Pd(II).

In contrast to edtmp, in the system $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ –pendtmp=2:1, the formation of binuclear complexes $[\text{Pd}_2(\text{H}_3\text{L}^2)\text{Cl}_4]^{5-}$, $[\text{Pd}_2(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2]^{4-}$, $[\text{Pd}_2(\text{HL}^2)\text{Cl}_2]^{5-}$, and $[\text{Pd}_2(\text{L}^2)\text{Cl}_2]^{6-}$ was established. In the complex $[\text{Pd}_2(\text{H}_3\text{L}^2)\text{Cl}_4]^{5-}$, two aminodi(methylenephosphonate) moieties of pendtmp coordinate bidentately to two Pd(II) ions *via* the nitrogen and oxygen atoms of the phosphonate group. In the complexes $[\text{Pd}_2(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Cl}_2]^{4-}$, $[\text{Pd}_2(\text{HL}^2)\text{Cl}_2]^{5-}$, and

$[Pd_2(L^2)Cl_2]^{6-}$, two aminodi(methylphosphonate) moieties of pendtmp coordinate tridentately to two Pd(II) ions *via* a nitrogen atom and two oxygen atoms of two phosphonate groups. The possibility of formation of binuclear complexes during the interaction of Pd(II) with pendtmp is realized due to the remote location of two aminodi(methylphosphonate) moieties, whereas closely located aminodi(methylphosphonate) moieties, as in the case of edtmp, hinder the coordination of the second

aminodi(methylphosphonate) moiety by excess Pd(II) due to steric hindrances.



This work was done under the state support according to the theme “Promising fundamental research and innovative development of nanomaterials and nanotechnologies for the needs of industry, healthcare and agriculture”, № state registration 0120U102323, 2020-2024.

ВЗАЄМОДІЯ ПАЛАДІЮ(II) З АЛКІЛЕНДІАМІН-ТЕТРА(МЕТИЛЕНФОСФОНОВИМИ) КИСЛОТАМИ

О. М. Козачкова^{1*}, Н. В. Царик¹,
О. В. Пальчик¹, В. І. Пехньо¹,
В. В. Трачевський², О. П. Качоровська³.

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

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

³Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського", просп. Берестейський, 37, Київ 03056, Україна

*e-mail: akozachkova62@gmail.com

Методами рН-потенціометрії, електронної та ЯМР ³¹P спектроскопії досліджено комплексоутворення K_2PdCl_4 з етилендіамінтетра(метиленфосфоновією) (edtmp, H_8L^1) та пентаметилендіамінтетра(метиленфосфо-

ною) (pendtmp, H_8L^2) кислотами в розчинах із фізіологічною концентрацією хлорид іонів (0.15 моль/л KCl). Встановлено, що в системах Pd(II)-edtmp та Pd(II)-pendtmp при співвідношенні метал – ліганд=1:1 утворюються комплекси еквімолярного складу $[Pd(H_4L^{1,2})Cl_2]^{4-}$, $[Pd(H_3L^{1,2})Cl]^{4-}$, $[Pd(H_2L^{1,2})Cl]^{5-}$, $[Pd(HL^{1,2})Cl]^{6-}$ та $[Pd(L^{1,2})Cl]^{7-}$, для яких розраховано константи утворення та побудовані діаграми розподілу рівноважних концентрацій залежно від рН розчину. Визначено бідентатний спосіб координації edtmp та pendtmp до центрального іона металу атомами нітрогену та кисню фосфоновієї групи в комплексі $[Pd(H_4L^{1,2})Cl_2]^{4-}$ та тридентатним атомом нітрогену та двома атомами кисню двох фосфонових груп одного аміноди(метилфосфоновієї) фрагмента в комплексах складу $[Pd(H_3L^{1,2})Cl]^{4-}$, $[Pd(H_2L^{1,2})Cl]^{5-}$, $[Pd(HL^{1,2})Cl]^{6-}$ та $[Pd(L^{1,2})Cl]^{7-}$. При співвідношенні концентрації Pd(II)-edtmp=2:1 у розчинах спостерігали утворення малорозчинних продуктів гідролізу, що свідчить про неможливість координації другого іона Pd(II) до другого аміноди(метилфосфоновієї) фрагмента ліганду та утворення біядерного

комплексу. На відміну від edtmp в системі $K_2[PdCl_4]$ -pendtmp=2:1 встановлено утворення біядерних комплексів $[Pd_2(H_3L^2)Cl_4]^{5-}$, $[Pd_2(H_2L^2)Cl_2]^{4-}$, $[Pd_2(HL^2)Cl_2]^{5-}$ та $[Pd_2(L^2)Cl_2]^{6-}$. В комплексі $[Pd_2(H_3L^2)Cl_4]^{5-}$ два аміноди(метилфосфонових) фрагменти pendtmp координовані до двох іонів Pd(II) бідентатно атомами нітрогену та кисню фосфонової групи, а в комплексах $[Pd_2(H_2L^2)Cl_2]^{4-}$, $[Pd_2(HL^2)Cl_2]^{5-}$ та $[Pd_2(L^2)Cl_2]^{6-}$ – тридентатно атомом нітрогену та двома атомами кисню двох фосфонових груп.

Ключові слова: амінополіфосфонати, комплекси паладію, константи утворення.

REFERENCES

1. Galezowska J., Gumienna-Konteckab E.. Phosphonates, their complexes and bio-applications: A spectrum of surprising diversity. *Coord.Chem. Rev.* 2012. **256**: 105–124. doi: 10.1016/j.ccr.2011.07.002.
2. Zhang S., Gangal G., Uludag H.. 'Magic bullets' for bone diseases: progress in rational design of bone-seeking medicinal agents. *Chem. Soc.Rev.* 2007. **36**(3): 507–531. doi: 10.1039/b512310k.
3. Kálmán F.K., Király R., Brücher E.. Stability Constants and Dissociation Rates of the EDTMP Complexes of Samarium(III) and Yttrium(III). *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. **30**: 4719–4727. doi: 10.1002/ejic.200800582.
4. Jarvis N.V., Wagenerb J.M., Jackson G.E.. Metal-ion speciation in blood plasma as a tool for elucidating the in vivo behaviour of radiopharmaceuticals containing ^{153}Sm and ^{166}Hf . *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 1995. 1411–1415. doi:10.1039/dt9950001411.
5. Abu-Surrah A.S., Al-Sadoni H. H., Abdalla M.Y.. Palladium-based chemotherapeutic agents: Routes toward complexes with good antitumor activity. *Cancer. Therapy.* 2008. **6**: 1–10.
6. Czarnomysy R., Radomska D., Szewczyk O.K., Roszczenko P.. Platinum and palladium complexes as promising sources for antitumor treatments. *Int. J. Mol. Sci.* 2021. **22**(15): 8271. doi: 10.3390/ijms22158271.
7. Caires A.C.F.. Recent advances involving palladium(II) complexes for the cancer therapy. *Anti-Cancer agents in medical chemistry.* 2007. **7**(5): 484–491. doi: 10.2174/187152007781668661.
8. Kozachkova O.M., Tsaryk N.V., Palchyk O.V., Pekhnyo V.I., Trachevskyi V.V., Kachorovska O.P.. Acid-base properties of alkylenediaminetetra(methylenephosphonic) acids. *Ukr. Chem. J.* 2023. **89**(3): 3–14. (in Ukrainian). doi: 10.33609/2708-129X.89.03.2023.3-14.
9. Livingston S.E. Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. Pergamon Press 1975. 208 p.
10. Zekany L., Nagypal I. *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*. New York: Plenum Press. 1985. doi:10.1007/978-1-4684-4934-1_8.
11. Kozachkova A.N., Tsaryk N.V., Kostromina N.A., Pekhnyo V.I. Cis-diaminodichloropalladium(II) and hydroxyethylidenediphosphonic acid interaction. *Ukr. Chem. J.* 2007. **73**(3): 15–19. (in Ukrainian).
12. Yatsimirskii K.B., Kozachkova A.N. Determination of chromophores composition of palladium (II) complexes based on spectroscopy data. *Proc. Ukr. Acad. Sci. Sect. B.* 1989. 57–61. (in Russian).
13. Salam A.N., Deleuze M.S. High-level theoretical study of the conformation equilibrium of n-pentane. *J. Chem. Phys.* 2002. **116**(4): 1296–1302. doi: 10.1063/1.1429243.

Стаття надійшла 20.01.24.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОТРИМАННЯ КАРБІДІВ МОЛІБДЕНУ В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ: ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АСПЕКТ

С. В. Кулешов¹, І. А. Новоселова¹, В. І. Шинкаренко², А. О. Омельчук¹

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

²Полтавський національний педагогічний університет імені В. Г. Короленка, вул. Остроградського, 2, Полтава 36000, Україна

Email: sergiykuleshov@gmail.com

На підставі результатів термодинамічного аналізу реакцій, можливих за електрохімічного синтезу карбідів молібдену з низки оксигенвмісних сполук вихідних елементів (карбону та молібдену), рекомендовано використовувати такі пари сполук: (1) $\text{BaMoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (2) $\text{MoO}_2\text{--CO}_2$; (3) $\text{MoO}_2\text{--CaCO}_3$; (4) $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (5) $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; (6) $\text{MgMoO}_4\text{--CO}_2$; (7) $\text{CaMoO}_4\text{--CaCO}_3$; (8) $\text{BaMoO}_4\text{--BaCO}_3$; (9) $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; (10) $\text{CaMoO}_4\text{--CO}_2$; (11) $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--CO}_2$; (12) $\text{MoO}_2\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (13) $\text{BaMoO}_4\text{--CO}_2$. Різниця значень рівноважних напруг розкладання зазначених сполук не перевищує 0,2 В, що відповідає умовам синтезу карбідів заданого складу в широкому інтервалі катодної густини струму за температур 700–750 °С. Рівноважні напруги розкладання галогенідів лужних металів KCl та NaCl є набагато вищими за напруги розкладання оксигенвмісних сполук карбону та молібдену. Це дозволяє використовувати їх як реакційні середовища електрохімічного синтезу. Виявлено, що рівноважні напруги розкладання карбонатів і молібдатів тим менші, що більша поляризуюча сила (Z/r^2) катіонів лужних або лужноземельних металів, які входять до їхнього складу, що може бути використано для оптимізації питомих енерговитрат електрохімічного синтезу.

Ключові слова: карбіди молібдену, електрохімічний синтез, оксигенвмісні сполуки молібдену та карбону, термодинамічний аналіз.

ВСТУП. Матеріали на основі композитів карбідів молібдену різного складу мають міцність, яка у багато разів перевищує міцність звичайних металів. Для них характерна висока температура плавлення, близько 2800 °С, що дозволяє використовувати їх за високих температур, наприклад, у ра-

кетотехніці та авіабудуванні, машинобудуванні. Висока стійкість до корозії, яка пов'язана з хімічною інертністю до дії високоагресивних реакційних середовищ, зумовлює їхнє застосування в різних галузях хімічної промисловості. Крім цього, композити на основі карбідів молібдену мають

високу електропровідність, що забезпечує їм перспективу використання в сучасних електрокаталітичних процесах [1]. Наприклад, вони добре зарекомендували себе в процесах каталітичної конверсії CO_2 в CO [2], синтезі аміаку [3], етану [4], а також у процесах електрокаталітичного виділення водню [5]. Композити на основі карбідів молібдену з успіхом використовують для окиснення органічних забруднень у воді [6] та для нейтралізації шкідливих для довкілля біопродуктів [7].

Для поліпшення функціональних можливостей зазначених матеріалів необхідні нові методи їхнього синтезу. Привабливі перспективи вирішення зазначеної проблеми спроможний забезпечити високотемпературний електрохімічний синтез (ВЕС), суть якого полягає у сумісному електрохімічному відновленні сполук молібдену та карбону у сольових розплавах. Для успішної реалізації ВЕС необхідна інформація про ймовірні шляхи відновлення сполук карбону та молібдену, послідовність перебігу електрохімічних перетворень, які їх супроводжують. Така інформація дозволяє оптимізувати умови електрохімічного відновлення, прогнозувати склад продуктів, які при цьому утворюватимуться, та вибирати відповідні пари прекурсорів для синтезу карбідів молібдену в «термодинамічному» режимі (широкому інтервалі катодної густини струму) його реалізації [8].

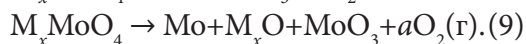
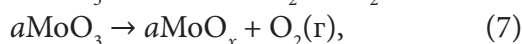
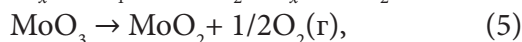
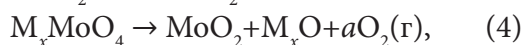
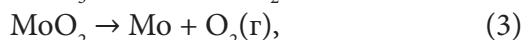
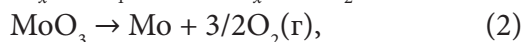
Метою роботи є термодинамічна оцінка можливих шляхів та оптимальних умов відновлення оксигенвмісних сполук молібдену та карбону, які придатні бути прекурсорами для електрохімічного синтезу молібдену та карбідів молібдену в сольових розплавах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Термодинамічний аналіз ВЕС карбідів молібдену та вибір пар прекурсорів для синтезу базується на розрахунках рівноважних напруг розкладання (E_p^0) сполук молібдену та карбону різного складу, які можна оцінити, використовуючи рівняння $E_p^0 = -\Delta G_i^0/nF$, де ΔG_i^0 – зміна вільної енергії Гіббса реакції електрохімічного утворення прекурсору синтезу (молібдену або карбону) за заданої температури (Дж/моль); n – кількість електронів, які беруть участь в електродних реакціях; F – стала Фарадея (96485 Кл/моль). ΔG_i^0 , своєю чергою, можна розрахувати з вільних енергій утворення ($\Delta G_{\text{утв.}}^0$) сполук, які беруть участь у реакціях розкладання. Вважається, що активність кожного компонента в рівнянні реакції дорівнює 1. Термодинамічні дані для розрахунків вільної енергії Гіббса використовували з баз термохімічних даних програми HSC Chemistry 6.00 в області температур 630–930 °C із кроком 100 °C.

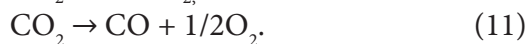
Зважаючи на те, що синтез протікає на катоді і для синтезу карбідів молібдену зазвичай використовують їхні складно-оксидні сполуки [9], тому розраховані значення E_p^0 за фізичним змістом відповідають термодинамічним рівноважним потенціалам виділення (E_b^0) карбону і молібдену відносно кисневого електрода порівняння $\text{O}^{2-}|\text{O}_2$. Це дозволяє коректно здійснити вибір пар прекурсорів синтезу карбідів, незважаючи на те, що анодні процеси при розкладанні карбонатів і молібдатів є різними.

Проаналізовано можливі варіанти електрохімічного відновлення оксигенвмісних сполук молібдену – молібдатів M_xMoO_4 (де M – Li, Na, K, Mg, Ca, Ba), оксидів MoO_3 та MoO_2 ; до металевого молібде-

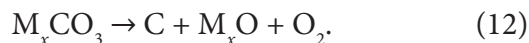
ну (реакції 1–3); неповного відновлення до оксиду молібдену (IV) (реакції 4, 5), одночасного відновлення до Mo і MoO_2 (реакція 6), неповного відновлення до оксидів молібдену проміжних валентностей (реакція 7), лужного (лужноземельного) металу (реакція 8). Розглянуто також реакцію електрохімічного розкладання молібдатів із врахуванням реального анодного процесу (реакція 9). Тобто, реакції (1) та (9) – це виділення на катоді металічного молібдену, але реакція (9) – це електрохімічне розкладання молібдату з анодним окисненням аніона $\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{MoO}_3 + \text{O}_2$, а реакція (1) – з анодним окисненням оксид аніона $2\text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$:



Як прекурсор карбону можна використовувати газоподібний CO_2 під надлишковим тиском, карбонати лужних чи лужноземельних металів (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3) окремо або у атмосфері CO_2 . Електровідновлення CO_2 може протікати двома шляхами: повне чотириелектронне відновлення з утворенням твердофазного карбону (реакція 10), або неповне двоелектронне відновлення діоксиду карбону з утворенням газу CO (реакція 11):



Детальний аналіз потенціалів розкладання карбонатів літію, натрію, калію, магнію, кальцію і барію з різними варіантами катодних продуктів (елементний карбон, оксид карбону (II), лужний/лужноземельний метал і карбід) у діапазоні 300–1100 °C [10] показав, що при використанні у синтезі карбідів молібдену K_2CO_3 найбільшим термодинамічно-ймовірним процесом у дослідженому інтервалі температур на катоді має бути відновлення катіонів калію до металу. У випадку Na_2CO_3 за температур, нижчих за 870 °C, на катоді відновлюватиметься карбонат аніон до карбону, а за вищих – відновлюватиметься катіон натрію. При відновленні Li_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , MgCO_3 за $t < 950$ °C більш вірогідним має бути відновлення карбонат-аніона до карбону, а за більш високих температур – до монооксиду карбону. Тому розрахунки відновлення карбонатів проводили за схемою (12) в інтервалі температур 630–930 °C:



Електровідновлення зазвичай проводять в електролітній суміші, яка найчастіше складається із хлоридів або фторидів лужних/лужноземельних металів. У наших дослідженнях використовували суміші NaCl та KCl , оскільки вони мають значно вищі напруги розкладання порівняно з оксигеновмісними сполуками карбону та молібдену, вони дешеві та легко розчиняються у воді, що дозволяє відокремлювати продукти синтезу від реакційного середовища. Ці сполуки електрохімічно розкладаються за схемою $2\text{MCl} \rightarrow 2\text{M} + \text{Cl}_2$.

Оцінка термодинамічних рівноважних потенціалів відновлення CO_2 (рис. 1) свідчить, що за температур, нижчих за 710 °C,

найбільш ймовірним продуктом відновлення за реакцією (10) має бути карбон. За вищих температур повинен утворюватися монооксид карбону за реакцією (11). Вочевидь найбільш сприятливі умови для синтезу карбідів молібдену забезпечуватиме електроліз за температур, не вищих ніж 700–750 °С.

У таблиці 1 представлено розраховані значення термодинамічних потенціалів виділення карбону з його діоксиду, карбо-

натів літію, натрію, калію, магнію, кальцію та барію. Аналіз отриманих результатів показав, що існує певна закономірність між порядковим номером катіонів лужних/лужноземельних металів, їхньою поляризуючою силою (Z/r^2 , де Z – зарядне число катіона, r – катіонний радіус [11]), та потенціалами виділення карбону. Що вищою є поляризуюча сила катіона, то меншим є (за абсолютною величиною) значення потенціалу виділення карбону (табл. 2).

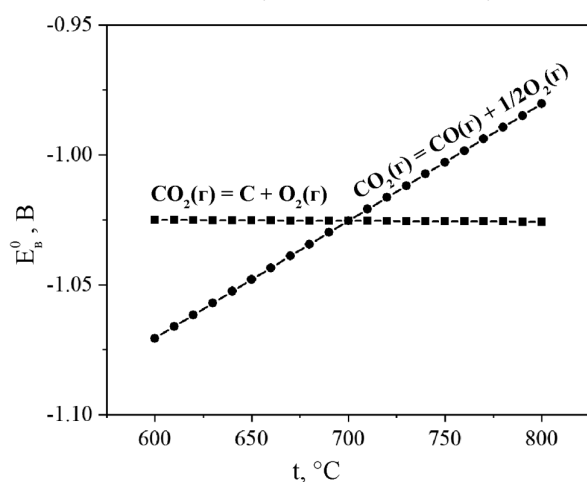


Рис. 1. – Залежність термодинамічних рівноважних потенціалів відновлення діоксиду карбону від температури відносно кисневого електрода порівняння

Fig. 1. – Dependence of the thermodynamic equilibrium potentials of carbon dioxide reduction on the temperature relative to the oxygen reference electrode.

Табл. 1

Термодинамічні рівноважні потенціали виділення карбону з його діоксиду та карбонатів лужних/лужноземельних металів за різних температур відносно кисневого електрода порівняння

Table 1.

Thermodynamic equilibrium deposition potentials of carbon from its dioxide and alkali/alkaline earth metal carbonates at different temperatures vs oxygen reference electrode.

Реакція розкладання	E^0_B , В			
	630 °C	730 °C	830 °C	930 °C
$\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,03	-1,03	-1,03	-1,03
$\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,25	-1,21	-1,19	-1,17
$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{Na}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,52	-1,49	-1,46	-1,43
$\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{C} + \text{K}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,70	-1,66	-1,62	-1,58
$\text{MgCO}_3 = \text{C} + \text{MgO} + \text{O}_2(\text{r})$	-0,88	-0,84	-0,80	-0,76
$\text{CaCO}_3 = \text{C} + \text{CaO} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,12	-1,08	-1,05	-1,01
$\text{BaCO}_3 = \text{C} + \text{BaO} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,34	-1,29	-1,26	-1,22

Значення поляризовуючих сил у таблиці 2 наведено з праці [11]. Результати термодинамічних розрахунків узгоджуються з результатами квантово-хімічних і вольтамперометричних досліджень, наведених у праці [12]. У цій праці теоретично та експериментально показано, що катіони магнію мають найбільший вплив на катодний розряд карбонат аніонів у хлоридних розплавах Na , K , $\text{Rb}|\text{Cl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{MCl}_n$ (де $\text{M} = \text{Li}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , $n = 1, 2$) за температури 550°C та мають найменше значення потенціалу виділення карбону $E_C = -0.9\text{ В}$.

Незважаючи на найнижчий потенціал

виділення карбону з MgCO_3 , використання карбонату магнію для електрохімічного синтезу карбиду молібдену є недоцільним за температур, вищих за 450°C , оскільки за 350°C він починає розкладатися на MgO та CO_2 [13] і повністю розкладається за температур, вищих за 700°C [14].

Молібден утворює термічно стійкі оксиди зі ступенями окиснення $+6$ та $+4$. У таблиці 3 надано розраховані значення термодинамічних рівноважних потенціалів відновлення зазначених оксидів із різними варіантами продуктів відновлення в інтервалі температур $630\text{--}930^\circ\text{C}$.

Табл. 2

Кореляція термодинамічних рівноважних потенціалів виділення карбону та молібдену (відносно кисневого електрода порівняння) з відповідних карбонатів чи молібдатів із поляризуючою силою катіонів лужних чи лужноземельних металів за 730°C

Table 2.

Correlation of equilibrium potentials of carbon and molybdenum evolution (relative to the oxygen reference electrode) from the corresponding carbonates or molybdates with the polarizing force of cations of alkali or alkaline earth metals at 730°C .

Катіони	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
$E_\theta^0 \text{ C} \text{CO}_3^{2-}$	-1,21	-1,49	-1,66	-0,84	-1,08	-1,29
$E_\theta^0 \text{ Mo} \text{MoO}_4^{2-}$	-1,18	-1,41	-1,54	-0,97	-1,15	-1,21
Z/r^2 (літ. [11])	1,235	0,743	0,433	2,704	1,539	0,901

Табл. 3

Термодинамічні рівноважні потенціали відновлення оксидів молібдену MoO_3 і MoO_2 до Mo і його оксидів різних ступенів окиснення за різних температур

Table 3.

Thermodynamic equilibrium reduction potentials of molybdenum oxides MoO_3 and MoO_2 up to Mo and molybdenum oxides of different oxidation states at different temperatures.

№	Реакція розкладання	$E_\theta, \text{ В}$			
		630°C	730°C	830°C	930°C
1	$\text{MoO}_3 = \text{Mo} + 3/2\text{O}_2(\text{r})$	-0,89	-0,85	-0,81	-0,78
2	$2\text{MoO}_3 = \text{Mo} + \text{MoO}_2 + 2\text{O}_2(\text{r})$	-0,79	-0,75	-0,71	-0,69
3	$\text{MoO}_3 = \text{MoO}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{r})$	-0,48	-0,45	-0,42	-0,41
4	$8\text{MoO}_3 = 8\text{MoO}_{2,75} + \text{O}_2(\text{r})$	-0,42	-0,39	-0,38	-0,45
5	$16\text{MoO}_3 = 16\text{MoO}_{2,875} + \text{O}_2(\text{r})$	-0,40	-0,36	-0,38	-0,53
6	$18.018\text{MoO}_3 = 18.018\text{MoO}_{2,889} + \text{O}_2(\text{r})$	-0,39	-0,36	-0,39	-0,57
7	$\text{MoO}_2 = \text{Mo} + \text{O}_2(\text{r})$	-1,10	-1,05	-1,01	-0,96

Із наведених даних видно, що у зазначеному інтервалі температур відновлення MoO_3 повинно протікати через стадію утворення MoO_2 та оксидів нестехіометричного складу (реакції 3–6 у таблиці 3). У праці [15] показано, що електровідновлення MoO_3 у розплаві NaCl-KCl-NaF за температури 700°C є багатостадійним процесом, який включає у себе хімічне розчинення MoO_3 з утворенням $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, який електрохімічно відновлюється до молібдену у дві стадії: спочатку двоелектронний процес утворення MoO_2 , потім чотириелектронний $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}$. Згідно вольтамперометричних досліджень [15], потенціал виділення молібдену становив близько -1 В . Тому з огляду на багатостадійність електрохімічного відновлення MoO_3 використовувати як пре-

курсор електрохімічного синтезу карбідів молібдену заданого складу є не доцільним. Крім цього, внаслідок взаємодії оксидів MoO_3 з компонентами електролітної суміші (NaCl та KCl) можуть утворюватися леткі оксихлориди (MoO_xCl_y). Потенціал виділення Mo з оксиду MoO_2 лежить в області потенціалів $\sim -1,00\text{ В}$, що дуже близько до потенціалу виділення карбону з CO_2 , тому якщо врахувати вищевказане щодо MoO_3 , то MoO_2 можна використати як прекурсор для одержання карбідів молібдену.

У таблиці 4 надано результати розрахунків, які дозволяють оцінити можливість використання молібдатів лужних/лужноземельних металів для ВЕС карбідів молібдену за температури 730°C (1000 К).

Табл. 4
Термодинамічні рівноважні потенціали відновлення молібдатів M_xMoO_4 різного катіонного складу за можливими схемами відновлення за 730°C

Table 4.
Thermodynamic equilibrium reduction potentials of molybdates M_xMoO_4 of different cationic composition according to possible reduction schemes at 730°C .

№	Схема електрохімічного відновлення		E, В		
	Катіон (М)		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
1	$E_{\text{розкл.}}$	$2\text{M}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Mo} + 2\text{M}_2\text{O} + \text{MoO}_3 + 3/2\text{O}_2(\text{г})$	1,51	1,97	2,23
2	$E_{\text{в}}^0 \text{Mo} \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{M}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Mo} + \text{M}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2(\text{г})$	-1,18	-1,41	-1,54
3	$E_{\text{в}}^0 \text{MoO}_2 \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{M}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{M}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	-1,45	-2,12	-2,51
4	$E_{\text{в}}^0 \text{M} \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{M}_2\text{MoO}_4 \rightarrow 2\text{M} + \text{MoO}_3 + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	-3,40	-3,11	-3,22
	Катіон (М)		Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺
5	$E_{\text{розкл.}}$	$3\text{MMoO}_4 \rightarrow 2\text{Mo} + 3\text{MO} + \text{MoO}_3 + 3\text{O}_2(\text{г})$	2,07	2,59	2,78
6	$E_{\text{в}}^0 \text{Mo} \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{MMoO}_4 \rightarrow \text{Mo} + \text{MO} + 3/2\text{O}_2(\text{г})$	-0,97	-1,15	-1,21
7	$E_{\text{в}}^0 \text{MoO}_2 \text{MoO}_4^{2-}$	$2\text{MMoO}_4 \rightarrow 2\text{MoO}_2 + 2\text{MO} + \text{O}_2(\text{г})$	-1,63	-2,67	-3,06
8	$E_{\text{в}}^0 \text{M} \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{MMoO}_4 \rightarrow \text{M} + \text{MoO}_3 + 1/2\text{O}_2(\text{г})$	-2,92	-3,63	-3,45

Із наведених даних видно, що найбільш вірогідною схемою відновлення молібдатів як лужних, так і лужно-земельних металів є та, що супроводжується утворенням вільного молібдену, причому потенціал виділення молібдену, як і у випадку карбонатів, є тим меншим, що більшою є поляризуюча сила катіона, який входить до складу M_xMoO_4 (табл. 2, ряд 3). Аналіз отриманих результатів (табл. 4) свідчить, що найбільш доцільно з точки зору енергетичних витрат при електрохімічному синтезі карбідів молібдену використовувати як прекурсор молібдат магнію, який має найменший потенціал виділення молібдену.

Варто звернути увагу на те, що реакція розкладання молібдатів може відбуватися з утворенням продуктів неповного відновлення молібдату – оксидних молібденових бронз різного складу M_xMoO_y [16, 17]. На жаль, на сьогодні термохімічні дані для молібденових бронз у літературі відсутні.

В електрохімічному синтезі карбідів молібдену повинні брати участь щонайменше дві сполуки (прекурсори), одна з яких містить молібден, інша – карбон. Необхідною умовою електрохімічного синтезу однофазного продукту в широкому діапазоні густин струму є створення умов сумісного (у близькому інтервалі потенціалів) розряду цих сполук на катоді. Також дуже важливою умовою синтезу є забезпечення взаємодії продуктів відновлення на катоді – молібдену з карбоном, що контролюється відповідною температурою синтезу. Стехіометрію електролітичного карбіду молібдену (MoC або Mo_2C) можна регулювати, змінюючи вихідне співвідношення концентрацій прекурсорів синтезу в електроліті.

На рис. 2 показано залежність рівноважних потенціалів виділення карбону і молібдену з молібдат-карбонатних систем у температурному інтервалі 630–930 °С.

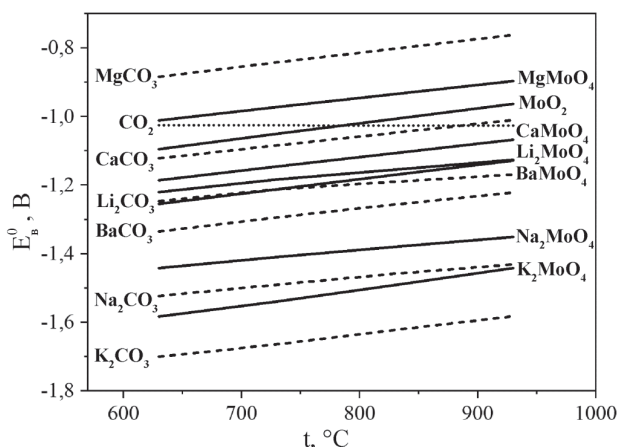


Рис. 2. – Залежність рівноважних потенціалів виділення карбону і молібдену з молібдат-карбонатних систем від температури

Fig. 2. – Dependence of equilibrium deposition potentials of carbon and molybdenum from molybdate-carbonate systems on temperature.

Аналіз наведених даних дозволяє прогнозувати використання для електрохімічного синтезу карбідів молібдену таких пар сполук за температури 730 °С (у порядку зростання $\Delta E^0 = E^0_{Mo|MoO_4^{2-}} - E^0_{C|CO_3^{2-}}$ (В)): $BaMoO_4-Li_2CO_3$ (0), MoO_2-CO_2 (0,02), MoO_2-CaCO_3 (0,03), $Li_2MoO_4-Li_2CO_3$ (0,03), $K_2MoO_4-Na_2CO_3$ (0,05), $MgMoO_4-CO_2$ (0,06), $CaMoO_4-CaCO_3$ (0,07), $BaMoO_4-BaCO_3$ (0,08), $Na_2MoO_4-Na_2CO_3$ (0,08), $CaMoO_4-CO_2$ (0,12), $Li_2MoO_4-CO_2$ (0,15), $MoO_2-Li_2CO_3$ (0,16), $BaMoO_4-CO_2$ (0,18).

У таблиці 5 наведено дані розрахованих термодинамічних потенціалів виділення лужного металу зі складових електролітної суміші відносно електрода порівняння $Cl^-|Cl_2$. Видно, що за температур 700–750 °С

вони мають значно більш негативні значення, ніж усі вибрані прекурсори синтезу, що забезпечує досить широкий діапазон електрохімічного вікна та можливість одержання чистого цільового продукту.

Табл. 5

Термодинамічні рівноважні потенціали виділення лужних металів із компонентів електролітної суміші відносно електрода порівняння $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$

Table 5.

Thermodynamic equilibrium decomposition potentials of alkali metals from the components of the electrolyte mixture relative to the reference electrode $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2$.

Реакція розкладу	$E^\circ, \text{В}$			
	630 °C	730 °C	830 °C	930 °C
$2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$	-3,396	-3,303	-3,212	-3,098
$2\text{KCl} = 2\text{K} + \text{Cl}_2$	-3,633	-3,538	-3,397	-3,227

Експериментально підтверджено [18–21], що потенціал виділення лужного металу з фонового електроліту становить близько -2,0 В відносно кисневого електрода порівняння. Різниця потенціалів між розрахунковими даними та експериментальними пояснюється різними електродами порівняння.

Слід мати на увазі, що успішна реалізація електрохімічного синтезу карбіду зумовлена не тільки умовами сумісного відновлення молібден- та карбонвмісних сполук, але й кінетикою електрохімічних реакцій, термодинамічними і фізико-хімічними властивостями утворених сполук та складових електролітичної ванни, взаємодіями речовин у розплаві електроліту.

Доцільність використання попередніх термодинамічних оцінок ВЕС карбідів доб-

ре продемонстровано при реалізації ВЕС карбідів вольфраму. Так, на основі термодинамічних розрахунків було обрано, а потім вольтамперометрично досліджено різні пари прекурсорів синтезу карбіду вольфраму з оксигенвмісних сполук вольфраму та карбону. Як оптимальні було визначено системи (1) $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--NaPO}_3\text{--CO}_2$ [18]; (2) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2$ [19]; (3) $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--MgCl}_2\text{--CO}_2$ [20]. Еквімолярну суміш хлоридів натрію та калію було використано як фоновий електроліт за температури 750 °C. Встановлено, що реальний потенціал виділення карбону із CO_2 знаходиться в межах -0,75– -1,0 В [18]; Li_2CO_3 розкладається стадійно з виділенням карбону в інтервалі потенціалів -0,75 – -1,7 В [21]. Виділення вольфраму з системи (1), тобто з Na_2WO_4 за наявності NaPO_3 у ванні, відбувається за потенціалів, близьких до -1,2 В; у системі (2) в межах потенціалів -1,1 – -1,2 В. У системі (3), спочатку в електроліті in situ утворюється MgWO_4 , який відновлюється на катоді при потенціалі -1,4 В. У системі (1) монодисперсні порошки карбіду вольфраму WC утворювалися у межах потенціалів -1,0 – -1,25 В, у системі (2) – -1,4 В, у системі (3) – -1,5 В.

ВИСНОВКИ. Термодинамічний аналіз можливих процесів, які супроводжують електрохімічний синтез карбідів молібдену з вихідних оксигенвмісних сполук карбону та молібдену, показав, що для реалізації цього процесу як прекурсори можна рекомендувати такі пари сполук: $\text{BaMoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; $\text{MoO}_2\text{--CO}_2$; $\text{MoO}_2\text{--CaCO}_3$; $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; $\text{MgMoO}_4\text{--CO}_2$; $\text{CaMoO}_4\text{--CaCO}_3$; $\text{BaMoO}_4\text{--BaCO}_3$; $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; $\text{CaMoO}_4\text{--CO}_2$; $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--CO}_2$; $\text{MoO}_2\text{--Li}_2\text{CO}_3$; $\text{BaMoO}_4\text{--CO}_2$. Різниця значень рівноваж-

них потенціалів виділення молібдену та карбону у них не перевищує 0,2 В, що відповідає умовам синтезу в широкому інтервалі катодної густини струму. Як реакційне середовище для синтезу доцільно використовувати еквімольну суміш хлоридів натрію та калію, рівноважні напруги розкладання яких значно вищі за напруги розкладання оксигенвмісних сполук карбону та молібдену. Температурний інтервал 700–750 °С за-

безпечує стабільний режим синтезу з максимальним виходом за струмом завдяки запобіганню побічних реакцій.



Роботу виконано в межах теми відомчого замовлення «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидйонних батарей, паливних комірок та генераторів водню», № 0123U100606.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF MOLYBDENUM CARBIDES IN MOLTEN SALTS: THERMODYNAMIC ASPECT.

**S.V. Kuleshov^{1*}, I.A. Novoselova¹,
V.I. Shynkarenko², A.O. Omel'chuk¹**

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, 03142 Kyiv, Ukraine;

Poltava V.G. Korolenko National Pedagogical University,

2 Ostrohradskiyi street, 36003 Poltava, Ukraine

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

This paper presents thermodynamic calculations to identify optimal conditions for reducing oxygen-containing molybdenum and carbon compounds, suitable precursors for the electrochemical synthesis of molybdenum and molybdenum carbides in molten salts. A thermodynamic analysis of the high-temperature electrochemical synthesis (HTES) of molybdenum carbide was carried out based on calculations and analysis of thermochemical decomposition voltages of molybdenum

and carbon oxygen-containing compounds. The analysis have showed that the following pairs of compounds can be used as synthesis precursors for the electrochemical production of molybdenum carbides in the a wide range of cathodic current density: (1) $\text{BaMoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (2) $\text{MoO}_2\text{--CO}_2$; (3) $\text{MoO}_2\text{--CaCO}_3$; (4) $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (5) $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; (6) $\text{MgMoO}_4\text{--CO}_2$; (7) $\text{CaMoO}_4\text{--CaCO}_3$; (8) $\text{BaMoO}_4\text{--BaCO}_3$; (9) $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$; (10) $\text{CaMoO}_4\text{--CO}_2$; (11) $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--CO}_2$; (12) $\text{MoO}_2\text{--Li}_2\text{CO}_3$; (13) $\text{BaMoO}_4\text{--CO}_2$. The difference in the equilibrium potentials of molybdenum and carbon deposition from them does not exceed 0.2 V. For the first time, thermodynamic calculations have shown that alkali/alkaline earth metal cations, which are part of carbonates and molybdates composition, have an inverse effect on the potentials of carbon and molybdenum deposition from the corresponding compounds, depending on their polarization (electrostatic) force (Z/r^2 , where Z is the charge number of the cation, r is the cation radius). The higher the polarization force of the cation, the less energy consumption is required for the electrolytic deposition of carbon or molybdenum. It has been shown that the cathodic decomposition potentials of NaCl and

KCl are more negative compared to the synthesis precursor compounds, which makes it possible to use an equimolar mixture of NaCl–KCl as a background electrolyte. The specified temperature range of 700–750 °C ensures the stability of the electrolytic bath and the completeness of the reaction of formation of molybdenum carbides. Thermodynamic analysis of the HTES of molybdenum carbides allowed one to select the optimal compositions of pairs of synthesis precursors and background electrolyte, to propose minimum regimes of temperature and energy consumption for the electrolysis with the maximum of current yield for the final product due to the prevention of side reactions.

Keywords: molybdenum carbides, electrochemical synthesis, oxygen-containing compounds of molybdenum and carbon, thermodynamic analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Current progress of molybdenum carbide-based materials for electrocatalysis: potential electrocatalysts with diverse applications / Y. Li at al. *Materials Today Chemistry*. 2021. **19**. 100411 pp.
2. Molybdenum carbide catalyst for the reduction of CO₂ to CO: surface science aspects by NAPPEs and catalysis studies / K.P. Reddy at al. *Dalton Transactions*. 2019. Vol. **48** (32). P. 12199–12209.
3. Molybdenum carbide electrocatalysts for electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen: activity and stability / K.P. Ramaiyan at al. *Journal of the Electrochemical Society*. 2020. **167**. 044506 pp.
4. Bikbaeva V., Nesterenko N., García-Moncada N., Valtchev V. Co-promoted Mo-carbide catalytic system for sustainable manufacturing of chemicals via co-processing of CO₂ with ethane. *Green Carbon*. 2023. **1**(1). P. 94–103.
5. Recent progress on molybdenum carbide-based catalysts for hydrogen evolution: a review / Z. Zhou at al. *Sustainability*. 2023. **15**. 14556 pp.
6. Ji J., Bao Y., Liu X., Zhang J., Xing M. Molybdenum-based heterogeneous catalysts for the control of environmental pollutants. *Eco Mat*. 2021. **3**(6). e12155 pp.
7. Molybdenum carbide as catalyst in biomass derivatives conversion / X. Du at al. *Journal of Energy Chemistry*. 2022. **73**. P. 68–87.
8. Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I., Devyatkin S.V. Classification of processes of high-temperature electrochemical synthesis. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 1991. **57**(8). P. 827–830.
9. Malyshev V.V., Novoselova I.A., Gab A.I., Sarychev S.Y. Environmentally appropriate technologies and resource saving in high-temperature electrochemical synthesis, deposition of metal coatings on superhard materials and processing of used cutting and boring tools. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids* / eds. R.D. Rogers, K.R. Seddon, S.V. Volkov. Springer Dordrecht, 2002. P. 517–535.
10. Новоселова І. А., Кулешов С. В. Фізико-хімічні основи електролітичного синтезу вуглецевих матеріалів із сольових розплавів. Част. 1. *Український Хімічний журнал*. 2019. **85** (2). С. 69–79.
11. Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg. Chem*. 1982. **21**(11). P. 3889–3894.
12. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.A., Soloviev V.V., Solovyova N.V. Cationic catalysis during the discharge of carbonate anions in molten salts. *ECS Transactions*. 2020. **98** (10). P. 317–331.
13. Perry's chemical engineers' handbook, 9th ed. / eds. D.W. Green, M.Z. Southard. McGraw-Hill Education, 2019. 2272 pp.

14. Mancarella F., D'Elia M., Longo G.M., Longo S., Orofino V. Kinetics of thermal decomposition of particulate samples of MgCO_3 : Experiments and models. *Chemistry*. 2022. **4**(2). P. 548–559.
15. Electrochemical reduction mechanism of several oxides of refractory metals in FClNaK melts / H. Li et al. *High Temperature Materials and Processes* 2020. **39**. P.1–9.
16. Greenblatt M. Molybdenum and tungsten bronzes in Schlenker C., Dumas J., Greenblatt M. and Smaalen S. (eds) *Physics and chemistry of low-dimensional inorganic conductors*. 1996. Springer. Boston.
17. Wold A., Kunnmann W., Arnott R.J., Ferretti A. Preparation and properties of sodium and potassium molybdenum bronze crystals. *Inorg. Chem.* 1964. **3** (4). P. 545–547.
18. Електрохімічний синтез композиційних матеріалів на основі нанорозмерних порошків карбидів вольфрама із солевих расплавів / І.А. Новоселова і др. *Металлофізика і новітні технології*. 2014. **36**(4). С. 491–508.
19. Новоселова І.А., Кулешов С.В., Омельчук А.О., Биков В.М., Фесенко О.М. Електровідновлення дивольфрамат- та карбонат-аніонів у хлоридному розплаві. *Український хімічний журнал*. 2021. **87** (12). С. 97–108.
20. Novoselova I.A., Skryptun I.N., Omelchuk A.A., Soloviev V.V. 2020. 'Cationic electrocatalysis in effecting the electrosynthesis of tungsten carbide nanopowders in molten salts' in Inamuddin BR and Asiri A (eds) *Methods for electrocatalysis*. Springer, Cham.
21. Новоселова І.А., Кулешов С.В., Омельчук А.О., Биков В.М., Фесенко О.М. Особливості електровідновлення Li_2CO_3 в еквімолярному розплаві хлоридів натрію та калію. *Український хімічний журнал*. 2021. **87** (6). С. 70–81.

REFERENCES

1. Li Y., Yin Z., Liu X., Cui M., Chen S., Ma T. Current progress of molybdenum carbide-based materials for electrocatalysis: potential electrocatalysts with diverse applications. *Mater. Today Chem.* 2021. **19**: 100411.
2. Reddy K.P., Dama S., Mhamane N.B., Ghosal M.K., Raja T., Satyanarayana C.V., Gopinath C.S. Molybdenum carbide catalyst for the reduction of CO_2 to CO: surface science aspects by NAPPEs and catalysis studies. *Dalton Trans.* 2019. **48** (32): 12199–12209.
3. Ramaiyan K.P., Ozden S., Maurya S., Kelly D., Babu S.K., Benavidez A., Garzon F.G., Kim Y.S., Kreller C.R., Mukunda R. Molybdenum carbide electrocatalysts for electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen: activity and stability. *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**: 044506.
4. Bikbaeva V., Nesterenko N., García-Moncada N., Valtchev V. Co-promoted Mo-carbide catalytic system for sustainable manufacturing of chemicals via co-processing of CO_2 with ethane. *Green Carbon*. 2023. **1**(1): 94–103.
5. Zhou Z., Jia Y., Wang Q., Jiang Z., Xiao J., Guo L. Recent progress on molybdenum carbide-based catalysts for hydrogen evolution: a review. *Sustainability*. 2023. **15**(19): 14556.
6. Ji J., Bao Y., Liu X., Zhang J., Xing M. Molybdenum-based heterogeneous catalysts for the control of environmental pollutants. *Eco Mat.* 2021. **3**(6): e12155.
7. Du X., Zhang R., Li D., Hu C., Garcia H. Molybdenum carbide as catalyst in biomass derivatives conversion. *J. Energy Chem.* 2022. **73**: 68–87.
8. Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I., Devyatkin S.V. Classification of processes of high-temperature electrochemical synthesis. *Ukr. Khim. Zh.* 1991. **57**(8): 827–830.
9. Malyshev V.V., Novoselova I.A., Gab A.I., Sarychev S.Y. 'Environmentally appropriate technologies and resource saving in high-temperature electrochemical synthesis, deposition

- of metal coatings on superhard materials and processing of used cutting and boring tools,' in Rogers R.D., Seddon K.R. and Volkov S.V. (eds) *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, Springer Science and Business media, B.V., Netherlands. 2002.
10. Novoselova I.A., Kuleshov S.V. Physico-chemical bases of electrolytic synthesis of carbon nanomaterials from molten salts. Part 1. *Ukr. Khim. Zh.* 2019. **85**(2): 69–79. (in Ukrainian).
 11. Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids. *Inorg. Chem.* 1982. **21**(11): 3889–3894.
 12. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.A., Soloviev V.V., Solovyova N.V. Cationic catalysis during the discharge of carbonate anions in molten salts. *ECS Trans.* 2020. **98** (10): 317–331.
 13. Green D.W. and Southard M.Z. (eds). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. (2019). 9 th ed. McGraw-Hill Education. New York.
 14. Mancarella F., D'Elia M., Longo G.M., Longo S., Orofino V. Kinetics of thermal decomposition of particulate samples of MgCO_3 : Experiments and models. *Chemistry*. 2022. **4**(2): 548–559.
 15. Li H., Jia L., Wang J., Liang J., Yan H., Cai Z., Wang L. Electrochemical reduction mechanism of several oxides of refractory metals in FClNaK melts. *HighTemp. Mater. Proc.* 2020. **39**: 1–9.
 16. Greenblatt M. Molybdenum and tungsten bronzes' in Schlenker C., Dumas J., Greenblatt M. and Smaalen S. (eds) *Physics and chemistry of low-dimensional inorganic conductors*. 1996. Springer. Boston.
 17. Wold A., Kunnmann W., Arnott R.J., Ferretti A. Preparation and properties of sodium and potassium molybdenum bronze crystals. *Inorg. Chem.* 1964. **3** (4): 545–547.
 18. Novoselova I.A., Nakoneshnaja E.P., Karpushin N.A., Bykov V. N., Dovbeshko G.I., Ryn-der A.D. Jelektrohimicheskij sintez kompozicionnyh materialov na osnove nanorazmernykh poroshkov karbidov vol'frama iz solevykh rasplavov. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2014. **36** (4): 491–508. (in Russian).
 19. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.O., Bykov V.M., Fesenko O.M. Electroreduction of ditung state and carbonate anions in chloride-melt. *Ukr. Khim. Zh.* 2021. **87** (12): 97–108. (in Ukrainian).
 20. Novoselova I.A., Skryptun I.N., Omelchuk A.A., Soloviev V.V. Cationic electrocatalysis in effecting the electrosynthesis of tungsten carbide nanopowders in molten salts in Inamudd in BR and Asiri A (eds) *Methods for electrocatalysis*. 2020. Springer, Cham.
 21. Novoselova I.A., Kuleshov S.V., Omel'chuk A.O., Bykov V.M., Fesenko O.M. Peculiarities of electroreduction of Li_2CO_3 in the equimolar melt of sodium and potassium chlorides. *Ukr. Khim. Zh.* 2021. **87** (6): 70–81. (in Ukrainian).

Стаття надійшла 24.03.2024.

CARBON NANOTUBES-CATALYZED SYNTHESIS OF FLUORINE-CONTAINING HETEROCYCLES.

N.V. Lyutenko¹, J. Han^{2*}, A. Wzorek³, K.D. Klika⁴, T. Ono⁵, V.A. Soloshonok^{6,7*}

¹ V. P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, The National Academy of Sciences of Ukraine,

1 Acad. Kukharya Street, 02094 Kyiv, Ukraine;

²Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

³ Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University in Kielce,

7 Uniwersytecka , 25–406 Kielce, Poland;

⁴ Molecular Structure Analysis, German Cancer Research Center (DKFZ), im Neuenheimer Feld 280, 69120 Heidelberg, Germany;

⁵ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 463–8560, Nagoya, Japan;

⁶ Department of Organic Chemistry I, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU,

Paseo Manuel Lardizábal 3, 20018 San Sebastián, Spain;

⁷ IKERBASQUE, Basque Foundation for Science,

María Díaz de Haro 3, Plaza Bizkaia, 48013 Bilbao, Spain

Email: vadimsoloshonok@gmail.com

Fluorine-containing heterocycles play a crucial role in modern pharmaceuticals, agrochemicals, and material sciences. The quest for effective and sustainable methods to prepare fluorinated heterocycles has led to the exploration of various nanomaterials as potential catalysts. Among these, carbon nanotubes (CNTs) have emerged as promising heterogeneous catalysts for the multicomponent synthesis of heterocycles, thanks to their unique properties. These properties include tunable surface chemistry, exceptional thermal and chemical stability, and near-complete reusability. This review aims to provide an overview of the current use of CNTs as catalysts in synthesizing fluorine-containing heterocycles via multicomponent reactions. It serves as a valuable resource for practitioners interested in developing sustainable and efficient catalytic systems for synthesizing diverse fluorinated heterocyclic compounds.

Keywords: Fluorine-containing heterocycles, carbon nanotubes, tunable surface chemistry.

INTRODUCTION. One of the established trends in modern medicine design is the selective introduction of fluorine-containing substituents into drug candidates [1–6]. This strategy is typically employed to protect the most oxidatively vulnerable positions, thereby enhancing the metabolic stability of the molecule. Additionally, selective fluorination allows for precise fine-tuning of bioactivity and pharmacokinetics [7–12]. Over the past 20 years, fluorine scanning and editing have become standard steps in modern drug design. Given that heterocyclic compounds comprise over 80% of newly approved pharmaceuticals, the synthesis of fluorine-containing heterocycles is of paramount importance in modern pharmaceuticals [13–18]. Traditional synthetic approaches for preparing fluorinated heterocyclic molecules have become outdated. The high costs, labor, and material requirements fail to meet the growing demand for molecular diversity essential for designing novel chemical architectures with desired properties and bioactivity. The search for effective and sustainable processes for the preparation of heterocycles has led to exploring various nanomaterials as potential catalysts [19–25]. Carbon nanotubes (CNTs) have recently emerged as promising heterogeneous catalysts for the multicomponent synthesis of heterocycles due to their unique properties, particularly their tunable surface chemistry, exceptional thermal and chemical stability, which allow for virtually complete reusability [26–30]. This review aims to provide a snapshot of current activities using CNTs as catalysts for synthesizing fluorine-containing heterocycles via multicomponent reactions. It serves as a valuable literature resource for practitioners interested in developing sustain-

able and efficient catalytic systems for producing diverse fluorinated heterocyclic compounds.

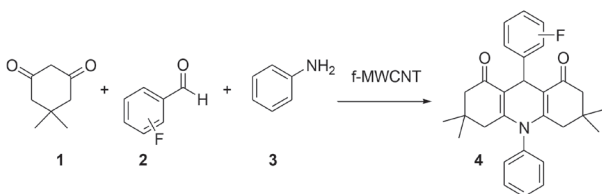
CNT-Catalyzed synthesis of fluorine-containing-heterocyclic compounds.

Nitrogen-containing heterocycles.

Nitrogen heterocyclic compounds hold a paramount place in the pharmaceutical industry due to their diverse biological activities and their role as key building blocks in many therapeutic agents [31]. These compounds, which include structures like pyridines, pyrimidines, and imidazoles, are integral to the efficacy of numerous drugs. Their presence often enhances the bioavailability, stability, and specificity of pharmaceuticals, making them essential in the development of treatments for a wide range of diseases. The versatility of nitrogen heterocyclic compounds allows for the fine-tuning of molecular interactions within biological systems, leading to improved drug-target interactions and reduced side effects [32–37]. This makes them invaluable in designing novel drugs with enhanced therapeutic profiles. As research continues to uncover new applications and mechanisms, the significance of nitrogen heterocyclic compounds in drug discovery and development only continues to grow, cementing their status as a cornerstone of medicinal chemistry [38–42].

Acridinediones are crucial subunits within heterocyclic systems, significantly influencing biology, pharmacy, and materials science [43–47]. Kaya et al. [48] demonstrated that carboxylic acid groups could be immobilized on CNTs, exploring their catalytic properties in the synthesis of acridinedione derivatives. This breakthrough opened new avenues for studying CNT catalysis, allowing comparisons

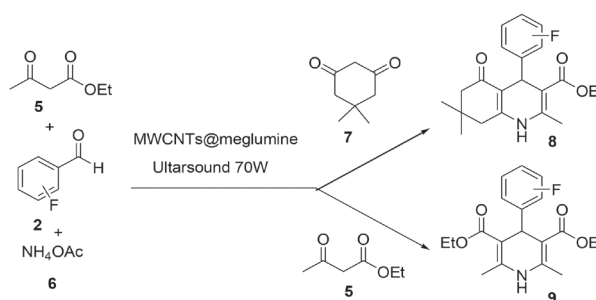
with other carbon-based materials. After their characterization, functionalized MWCNTs (f-MWCNTs) emerged as efficient catalysts for synthesizing 1,8-acridinedione derivatives. These derivatives were produced in quantitative yields in a single step using dimedone, aromatic aldehydes, and various anilines (Scheme 1).



Scheme 1. Preparation of fluorinated acridinediones.

The model reaction, catalyzed by f-MWCNTs functionalized with carboxylic acid groups in ethanol, showcased readily available, inexpensive, non-toxic, and versatile biodegradable catalysts. This highly uniform catalyst stands out for its efficiency, providing the highest yields and shortest reaction times. Its high efficiency, low environmental impact, simple work-up procedure, and easy purification are the main advantages of this method.

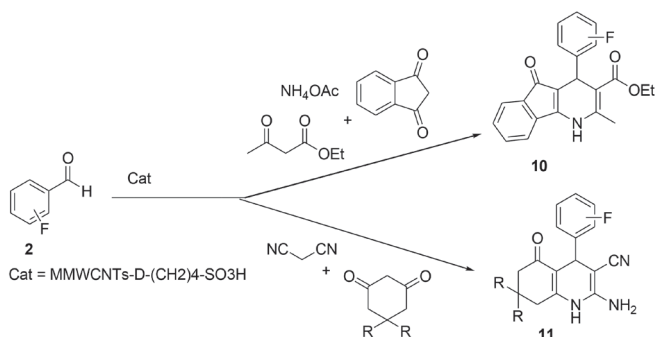
Ultrasonic irradiation offers a robust and eco-friendly method for enhancing multi-component reactions (MCRs), providing benefits such as thermal enhancement, agitation, and activation [49]. Moradi and Zare introduced a novel method for synthesizing meglumine supported on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs@meglumine). This catalyst demonstrated high efficiency in synthesizing 1,4-dihydropyridine (1,4-DHP) derivatives via the Hantzsch condensation (Scheme 2) [50].



Scheme 2. Synthesis of fluorinated 1,4-dihydropyridines.

The reaction takes place at room temperature in ethanol under ultrasound irradiation (70 W), utilizing various aldehydes, ammonium acetate, and either ethyl acetoacetate or dimedone. The resulting product yields range from 82–95% (Scheme 4). The catalyst can be recovered and reused up to four times without any noticeable decrease in product yields, highlighting its high efficiency and reusability. This method offers multiple benefits, including the use of a new and highly effective heterogeneous catalyst, short reaction times, high to excellent product yields, and safe and clean conditions.

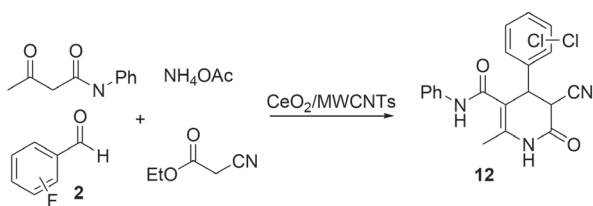
Magnetic multi-walled CNTs were functionalized with polyamidoamine (PAMAM) dendrimers and modified with butylsulfonate, resulting in MMWCNTs-D-(CH₂)₄-SO₃H. This nanocomposite efficiently catalyzed four-component and three-component reactions to synthesize dihydro-1H-indeno[1,2-b]pyridines **10** and tetrahydrobenzo[*b*]quinolones **11**, achieving isolated yields of 85–98% and 80–98%, respectively (Scheme 3). Maleki and his colleagues [51] demonstrated the use of MMWCNTs-D-(CH₂)₄-SO₃H in a mixture of 96% ethanol and 4% water under reflux conditions as a catalyst for the efficient production of the desired products via multicomponent cyclocondensation reactions.



Scheme 3. Synthesis of fluorinated dihydro-1*H*-Indeno[1,2-*b*]pyridines and tetrahydrobenzo[*b*]quinolines.

These reactions were performed using readily accessible fluoro-aldehydes, 1,3-dicarbonyl compounds such as ethyl acetoacetate, 1,3-indanedione, and dimedone, along with ammonium acetate or malononitrile. Additionally, the catalyst could be conveniently recovered using magnetic techniques and reused several times without any loss in its catalytic activity.

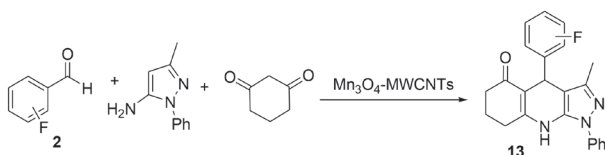
Recently, Maddila et al. [52] reported a simple and environmentally-sounding method for synthesis of composite catalysts consisting of ceria-doped multi-walled CNTs (CeO₂/MWCNTs). They used this nanocomposite to synthesize pyridine-3-carboxamide derivatives **12** through a four-component reaction involving acetoacetanilide, ammonium acetate, fluorine-substituted benzaldehyde **2**, and ethyl cyanoacetate (Scheme 4).



Scheme 4. Synthesis of fluorinated pyridine-3-carboxamides.

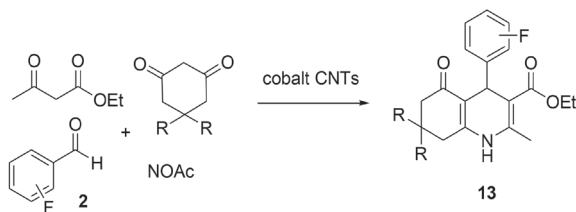
The reaction was carried out at ambient temperature in ethanol. This method has several notable advantages – it is simple to operate, has an easy work-up procedure, is cost-effective, avoids toxic solvents, reduces reaction times, ensures high yields, and eliminates the need for column chromatography. Moreover, the catalyst can be recycled and maintains its catalytic activity over several consecutive cycles.

Manganese oxide is a highly promising catalyst in organic synthesis and serves as a cathodic material in electronics. The use of manganese oxide-doped multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) can greatly enhance catalytic properties in multicomponent reactions (MCRs). Maddila and colleagues [53] developed MWCNTs infused with manganese oxide, creating (Mn₃O₄)-doped MWCNT nanocatalysts for use as heterogeneous catalysts in the preparation of quinolone moieties **13** (Scheme 5). The catalyst's effectiveness was evaluated in an efficient three-component reaction involving fluoro-aldehydes, 1,3-cyclohexanedione, and 5-amino-3-methyl-1-phenylpyrazole, in the presence of Mn-doped MWCNT nanoparticles. This heterogeneous, eco-friendly, recyclable, and efficient catalyst afforded the desired quinoline derivatives in good to excellent yields (92–98%) under environmentally conscious conditions. This protocol offers several advantages: it is simple to operate, easy to handle, affordable, and involves short reaction times with no toxic solvents. The yields are synthetically attractive, and there is no need for tedious work-ups. Additionally, the catalyst can be easily separated and reused.



Scheme 5. Preparation of fluorine-containing quinolines.

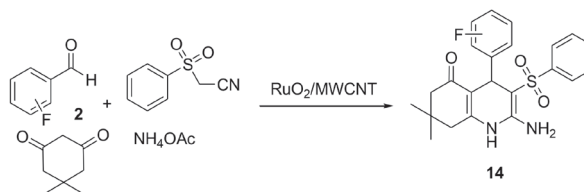
1,4-Dihydropyridines (DHPs) possess notable antitumor and antibacterial properties, making them desirable calcium channel blockers for treating cardiovascular diseases [54–56]. Chen et al. have reported the successful use of a CNT-supported cobalt heterogeneous catalyst for synthesizing 1,4-DHPs **13** (Scheme 6) [57]. This synthesis was achieved by reacting various aromatic fluorine-containing aldehydes **2** and 1,3-diketones in an aqueous ethanol solution at 50°C. The resulting yields ranged from good to excellent. The CNT-catalyst could be conveniently recovered and reused. The advantages of this approach include using ethanol as an abundant and sustainable solvent, low catalyst loadings and short reaction times.



Scheme 6. Preparation of fluorinated derivatives of 1,4-DHPs.

The research group led by Maddila reported the synthesis of a simple and efficient RuO₂/MWCNT catalyst and investigated its catalytic activity in an environmentally sound, green synthesis of sulfonyl-quinoline derivatives (Scheme 7) [58]. This was achieved through a

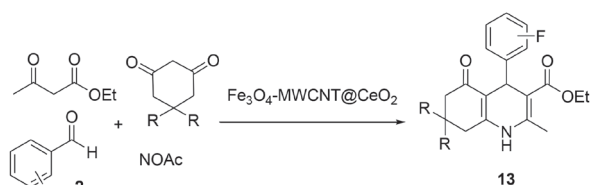
one-pot, four-component reaction involving fluorinated aldehydes, dimedone, phenylsulfonyl acetonitrile, and NH₄OAc in ethanol, resulting in excellent yields (91–98%) of the desired products (Scheme 9). The catalyst could be easily separated from the reaction mixture and recycled up to eight times through simple filtration without a significant reduction in its catalytic efficiency. This protocol offers numerous advantages, such as being easy to handle, environmentally friendly, cost-effective, and having a short reaction time. The process is straightforward and adheres to green chemistry principles. Additionally, there is no need for purification by column chromatography, making the procedure synthetically attractive.



Scheme 7. Preparation of fluorine-containing sulfonyl-quinolines.

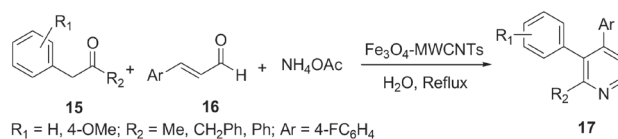
In another study [59], the catalytic activity of cerium oxide (CeO₂) supported on a nanocomposite of iron oxide and multi-walled carbon nanotubes (Fe₃O₄-MWCNT) was explored. Maddila's team described a convenient impregnation method to create the Fe₃O₄-MWCNT@CeO₂ nanocomposite. They then utilized a one-pot technique to synthesize series of tert-butyl-quinoline derivatives **13** via a four-component reaction involving fluorine substituted aromatic aldehydes **2**, dimedone, 3-butylacetoacetate, and NH₄OAc (Scheme 8). The catalytic performance was studied in aqueous ethanol. The catalyst's high specific surface area, porosity, unique exposed

surfaces, and stability contribute to its overall efficiency. The catalyst demonstrated high activity, as indicated by its notable turnover frequency. The use of ethanol as a green solvent provides an efficient and recyclable catalytic approach under operationally convenient conditions, yielding products **13** with high (90–97%) yields. This nanocomposite proved to be cost-effective and eco-friendly. Compared to current commercial methods, this new approach offers superior sustainability and efficiency.



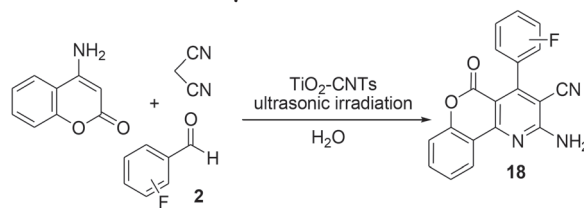
Scheme 8. Synthesis of fluorine-containing 1,4-DHP derivatives.

Pyridines are crucial heterocyclic compounds found in various natural products and pharmaceuticals [60]. In 2019, Basavegowda et al. synthesized Fe_3O_4 -multi-walled CNTs (Fe_3O_4 -MWCNTs) [61]. These nanoparticles served as an efficient heterogeneous nanocatalyst for synthesizing polyfunctionalized pyridines (Scheme 9). This was achieved by condensing different ketones **15**, aromatic fluorine-containing cinnamaldehydes **16**, and ammonium acetate in water, which acted as a green solvent at ambient temperature. The method successfully produced pyridine derivatives **17** with excellent yields. The nanocatalysts could be conveniently recovered using an external magnet, eliminating the need for filtration, and reused multiple times without significant loss of activity [61].



Scheme 9. Preparation of fluorine-containing pyridines **17**.

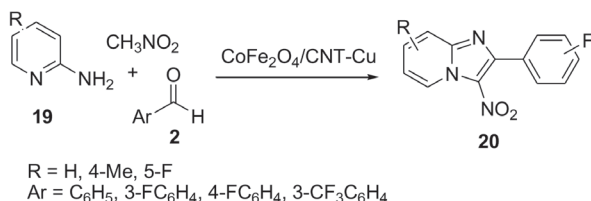
Abdolmohammadi and her colleagues developed a new and practical method for synthesizing titanium oxide immobilized on multi-walled CNTs [62]. This resulted in the creation of a nanocatalyst known as TiO_2 -CNTs, which was used for the synthesis of 2-amino-5-oxo-4-aryl-5H-chromeno[4,3-b]pyridin-3-yl cyanide derivatives **18** (Scheme 10). The study showed that TiO_2 -CNTs acted as a reusable and neutral heterogeneous catalyst, facilitating the formation of desired products through a three-component reaction involving 4-aminocoumarin, aromatic fluorine-substituted aldehydes **2**, and malononitrile in an aqueous medium under ultrasonic irradiation. The nanocatalyst could be recovered and reused multiple times. This protocol offers sustainable and economic benefits, including high product yields, short reaction times, a simple work-up procedure, and the use of a non-toxic and reusable catalyst.



Scheme 10. Preparation of fluorinated 5H-chromeno[4,3-b]pyridin-3-yl cyanides **18**.

Zhang and colleagues successfully synthesized a magnetic copper catalyst supported on CNTs ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNT-Cu}$) and investigated

its catalytic efficiency in the one-pot synthesis of 3-nitro-2-arylimidazo[1,2-a]pyridine analogues **20** (Scheme 11) [63]. This was accomplished by condensing fluorinated 2-aminopyridines **19** with various also fluorine-containing aldehydes **2** and nitromethane. The reactions, carried out in PEG 400 under aerobic conditions, yielded high amounts of the target products. Notably, the catalyst maintained its activity over eight reuse cycles. This method offers several advantages, including short reaction times, eco-friendly conditions, simple purification, and catalyst recyclability. Interestingly, this reaction utilized fluorine substitution on two of the three components, incorporating both fluorine atoms and trifluoromethyl groups, resulting in products **20** with multiple fluorine substitutions.

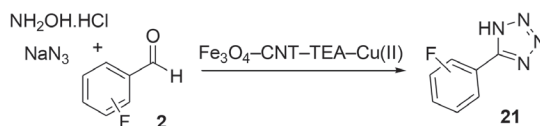


Scheme 11. Synthesis of fluorine-containing 3-nitro-2-arylimidazo[1,2-a]pyridines.

Tetrazole has gained recognition as a versatile synthon and promising building block, notable for its ability to participate in multicomponent reactions (MCRs) and generate diverse heterocyclic structures [64]. Structural modifications such as substitution, functionalization, and cyclization—can fine-tune the bioactivity and pharmacological properties of tetrazole derivatives.

Heterogenizing carbon nanotubes (CNTs) on conductive supports presents a significant challenge but has sparked considerable inter-

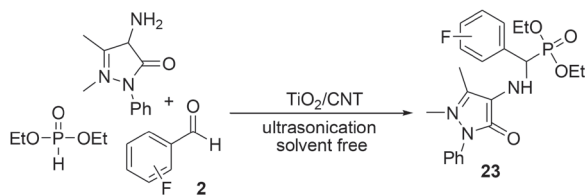
est. In response, Koukabi and colleagues developed a novel, practical, eco-friendly, and cost-effective heterogeneous catalyst for growing stable metallic copper (II) nanoparticles [65]. The process begins with synthesizing Fe₃O₄-CNT by depositing nanoparticles onto a magnetic CNT support. This support is then functionalized with triethanolamine (TEA), a low-cost and non-toxic ligand used to capture the copper nanoparticles. The resulting catalyst, denoted as Fe₃O₄-CNT-TEA-Cu(II), was synthesized using readily available materials. This Fe₃O₄-CNT-TEA-Cu(II) nanocatalyst was employed in the synthesis of 5-substituted fluorinated 1H-tetrazole derivatives **21** (Scheme 12) via an MCR approach, involving the reaction of aromatic aldehydes, hydroxylamine, and sodium azide at 70°C in dimethylformamide (DMF). This protocol boasts several advantages, including low catalyst loadings, broad substrate compatibility, easy magnetic separation of the catalyst from the reaction mixture, short reaction times, simple workup, affordability, and excellent yields [66].



Scheme 12. Synthesis of fluorinated 5-substituted 1H-tetrazoles.

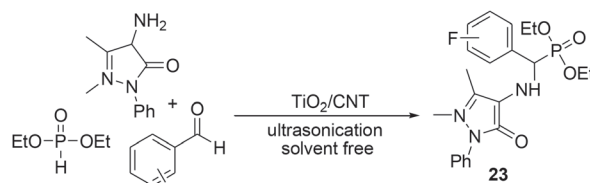
Safari and Gandomi – Ravandi successfully synthesized Pt-CNTs, which demonstrated excellent catalytic efficiency [67]. These nanoparticles were first utilized in a multicomponent reaction (MCR) synthesis, where they facilitated the formation of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one derivatives **22** through a three-component coupling reaction of isatoic anhyd-

ride, fluorine-containing aldehydes **2**, and amines (Scheme 13). The reaction was conducted with ultrasonication in ethanol. This novel catalyst offers a promising alternative for synthesizing pharmacologically significant quinoxalinones. The method boasts several advantages, including environmental friendliness, catalyst reusability up to five times, high yields, short reaction times, simple work-up procedures, and the use of readily available starting materials. Consequently, this approach represents a synthetically attractive method for preparing dihydroquinazolinones **22**.



Scheme 13. Synthesis of dihydroquinazolinones.

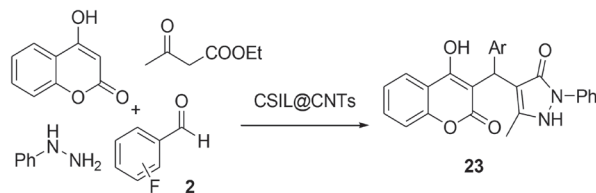
α -Aminophosphonates, the phosphorus analogues of amino acids [68–71], demonstrate bioisosterism and are medically important scaffolds possessing a diverse range of biological activities [72–76]. Therefore, their synthesis [77, 78], particularly fluorinated derivatives, has received significant attention [79–83]. Ramana's group reported the use of a TiO_2/CNT nanocomposite as a heterogeneous catalyst for MCR synthesis of substituted α -aminophosphonates **23** by reacting a mixture of 4-aminoantipyrine, aromatic aldehydes **2**, diethyl phosphite, and TiO_2/CNT nanocomposite under ultrasonication and solvent-free conditions (Scheme 14) [84]. This methodology offers some advantages, such as a short reaction time, solvent-free conditions, convenient work-up, synthetically yields and reuse of the catalyst.



Scheme 14. Synthesis of antipyrine based fluorine-containing α -aminophosphonates.

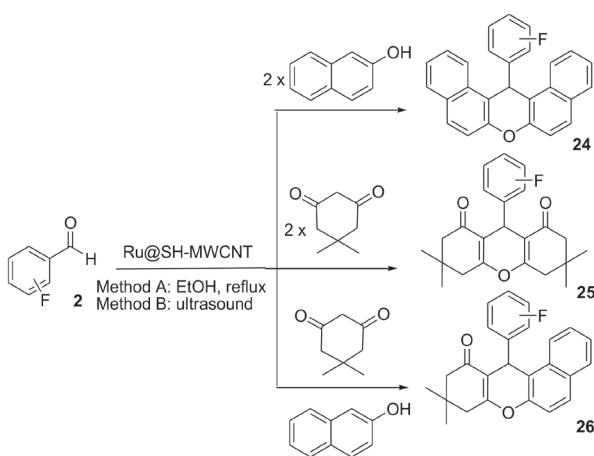
Other types of heterocyclic systems.

Hote et al. developed chitosan-supported ionic liquid CNTs (CSIL@CNTs) as a novel, highly reusable, and metal-free catalyst. This catalyst was employed in a one-pot, four-component reaction involving phenyl hydrazine, ethyl acetoacetate, 4-hydroxy coumarin, and fluoro-substituted aldehydes **2** in aqueous ethanol. The reaction produced highly functionalized and biologically relevant benzyl pyrazolyl coumarin derivatives in high to excellent yields (Scheme 15) [85]. This approach offers several significant advantages. Firstly, CSIL@CNTs can be recycled without losing catalytic activity. Secondly, high conversion levels can be achieved under reflux conditions without the need for an inert atmosphere. Additionally, the reaction rates are high, eliminating the need for chromatographic purification. Finally, the work-up procedure is straightforward, and the catalyst is easy to prepare. Furthermore, the method exhibits notable chemoselectivity.



Scheme 15. Synthesis of fluorinated benzyl pyrazolyl coumarin derivatives.

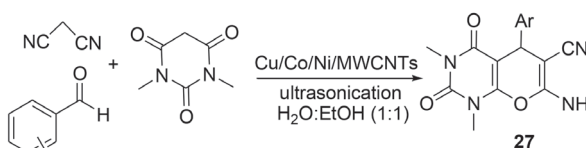
Tabatabaieian reported a novel and highly efficient ruthenium-based catalyst, Ru@SH-MWCNT, prepared by immobilizing Ru(CO)₄ on functionalized MWCNTs [86]. This heterogeneous catalyst was successfully employed in the MCR of fluorinated benzaldehydes **2**, β -naphthol, and dimedone to synthesize derivatives such as 14-aryl-14-H-dibenzo[a,j]xanthenes **24**, 1,8-dioxo-octahydroxanthenes **25**, and tetrahydrobenzo[a]xanthene-11-ones **26** (Scheme 16). The reactions were carried out in ethanol under reflux conditions with ultrasonic treatment, resulting in yields ranging from good to excellent. The catalyst could be recovered and reused at least four times without any noticeable loss of activity.



Scheme 16. Synthesis of fluorinated xanthene derivatives.

Group led by Naeimi described a convenient synthetic approach to the synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidine derivatives **27** (Scheme 17) [87] using MCRs under ultrasonic and nanocatalytic conditions. The Knoevenagel reaction products **27** were synthesized by reacting a series of fluorine-containing aldehydes **2** with 3-diethyl barbituric acid and malononitrile

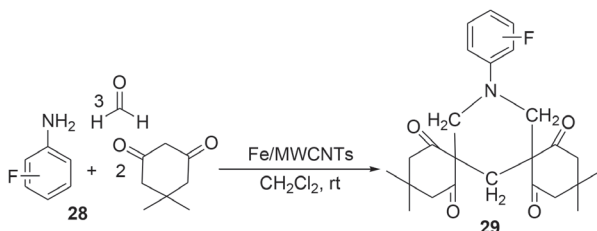
using Cu/Co/Ni/MWCNTs as the catalyst in an aqueous ethanol under ultrasonic treatment (55 W) at ambient temperature. The products **27** were obtained in excellent yields (>95%). The use of ultrasonication allowed to reduce the reaction time. The catalyst was found to be both recoverable and highly stable when subjected to ultrasonic treatment. The utilization of trimetallic MWCNTs proved to be extremely effective in the synthesis of pyrano[2,3-d]pyrimidine derivatives **27**. This is due to the nature of the active site, cost-effective catalyst loading, simple work-up, ability to be reused, and environmentally friendly reaction conditions.



Scheme 17. Synthesis of fluorine-containing pyrano[2,3-d]pyrimidine derivatives.

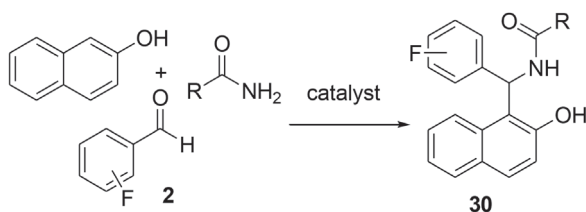
Spiro compounds are widely used in medicinal chemistry due to their presence in a numerous natural products as well as in synthetic molecules of biological relevance [88]. Sharghi et al. described synthesis of bis-spiro piperidines **29** (Scheme 18) in high yields via coupling of dimedone, formaldehyde with fluorinated anilines **28** in the presence of Fe/MWCNTs in dichloromethane at ambient temperature (Scheme 33) [89]. This nanocatalyst demonstrated high efficiency and reusability, making it advantageous for one-pot synthesis. The protocol benefitted from operationally convenient reaction conditions, short reaction times, simple purification, and high yields. Furthermore, the catalyst can be recycled up to ten times without any loss of catalytic properties. It should be emphasized that this example

stands out from the previously discussed data, as in this case, the fluorine is located not on the carbonyl compound (benzaldehydes) but on the amino group-bearing reagent.



Scheme 18. Synthesis of fluorinated bis-spiro-substituted piperidines.

Fluorine-containing amines are an important class of biologically active compounds and have been a focus of the synthetic community for quite some time [90–94]. Rakhtshah et al. described synthesis of a heterogeneous nanocatalyst formed by immobilizing a Co(II) Schiff base complex on MWCNTs. The catalyst proved to be a convenient, eco-friendly, and recyclable aggregation. It was applied for the one-pot three-component synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols 30 (Scheme 36) [95] by the cyclocondensation of 2-naphthol with acetamide and fluorinated aldehydes 2 under solvent-free conditions. The reported procedure offered numerous advantages including stability, recyclability as well as operationally convenient experimental conditions and simple work-up procedures.



Scheme 19. Synthesis of fluoro-containing amidoalkyl-naphthol derivatives.

CONCLUSIONS. Based on the data discussed in this article, it is evident that the synthesis of fluorine-containing heterocycles via CNT catalysis is largely underdeveloped. While there are numerous examples of various CNT catalysts and heterocyclic systems, fluorine-containing reagents are limited to fluorine-substituted benzaldehyde. Additionally, the incorporation of fluorine atoms in these systems is mostly restricted to a single fluorine in the para position on the aromatic ring.

Despite this, the data suggests that fluorine atoms do not interfere with CNT catalysis. The size, electronegativity, and lipophilicity of fluorine appear to have minimal, if any, impact on the outcome of CNT-catalyzed heterocyclization. Given the significant importance of fluorinated heterocyclic compounds in the pharmaceutical, agrochemical, and materials industries, and the advantages of CNT-catalyzed reactions, it is anticipated that there will be a substantial increase in research in this area.



We gratefully acknowledge the financial support from the National Natural Science Foundation of China (No. 21761132021), the Qing-Lan Project of Jiangsu Province (for Han) and IKERBASQUE, Basque Foundation for Science (for Soloshonok).

**КАТАЛІЗОВАНИЙ ВУГЛЕЦЕВИМИ
НАНОТРУБКАМИ СИНТЕЗ ФТОРВМІСНИХ
ГЕТЕРОЦИКЛІВ**

**Н. В. Лютенко¹, Ц. Хань^{2*}, А. Взорек³,
К. Д. Кліка⁴, Т. Оно⁵, В. А. Солошонов^{6,7*}**

¹Інститут біоорганічної хімії та нафто-хімії ім. В. П. Кухаря НАН України, вул. Академіка Кухаря, 1, Київ 02094, Україна;

²Спільноінноваційний центр Цзянсу з ефективного оброблення та використання лісових ресурсів, Коледж хімічної інженерії, Нанкінський лісотехнічний університет, Нанкін 210037, Китай;

³Інститут хімії, Університет Яна Кохановського в Кельце, Uniwersytecka 7, 25–406 Кельце, Польща;

⁴Аналіз молекулярної структури, Німецький центр дослідження раку (DKFZ), im Neuenheimer Feld 280, 69120 Heidelberg, Німеччина;

⁵Національний інститут передових промислових наук і технологій, 463–8560, Нагоя, Японія;

⁶Кафедра органічної хімії I, хімічний факультет, Університет Країни Басків UPV/EHU, Paseo Manuel Lardizábal 3, 20018 San Sebastián, Spain;

⁷IKERBASQUE, Баскський фонд науки, María Díaz de Haro 3, Plaza Bizkaia, 48013 Більбао, Іспанія
Email: vadimsoloshonok@gmail.com

Фторовмісні гетероцикли відіграють вирішальну роль у сучасній фармацевтиці, агрохімії та матеріалознавстві. Пошуки ефективних і стійких методів отримання фторованих гетероциклів стали причиною дослідження різних наноматеріалів як

потенційних каталізаторів. Серед них вуглецеві нанотрубки (ВНТ) стали перспективними гетерогенними каталізаторами для багатокомпонентного синтезу гетероциклів завдяки своїм унікальним властивостям. Ці властивості включають у себе регульований хімічний склад поверхні, виняткову термічну та хімічну стабільність і можливість майже повного повторного використання. Це дослідження має на меті надати огляд поточного використання ВНТ як каталізаторів у синтезі фторовмісних гетероциклів за допомогою багатокомпонентних реакцій. Він є цінним ресурсом для практиків, зацікавлених у розробленні стійких та ефективних каталітичних систем для синтезу різноманітних фторованих гетероциклічних сполук.

Ключові слова: фторовмісні гетероцикли, вуглецеві нанотрубки, регульована хімія поверхні.

REFERENCES

1. Han J., Wzorek A., Dhawan G. *et al.* New drugs appearing on the market in 2023: molecules containing fluorine and fragments of tailor-made amino acids, *Ukr. Bioorg. Acta.* 2024. **19**(1): 3–20. DOI: <https://doi.org/10.15407/bioorganica2024.01.003>.
2. Gillis E.P., Eastman K.J., Hill M.D. *et al.* Applications of Fluorine in Medicinal Chemistry. *J. Med. Chem.* 2015. **58**: 8315–8359.
3. Meanwell N.A. Fluorine and Fluorinated Motifs in the Design and Application of Bioisosteres for Drug Design. *J. Med. Chem.* 2018. **61**: 5822–5880.
4. Wang Q., Bian Y., Dhawan G. *et al.* FDA approved fluorine-containing drugs in 2023, *Chinese Chemical Letters.* 2024. **35**. 109780. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2024.109780>.

5. Mei H., Han J., White S. *et al.* Tailor-Made Amino Acids and Fluorinated Motifs as Prominent Traits in the Modern Pharmaceuticals, *Chem. Eur. J.* 2020. **26**: 11349–11390. <https://doi.org/10.1002/chem.202000617>.
6. Zhu Y., Han J.L., Wang, J. Modern Approaches for Asymmetric Construction of Carbon–Fluorine Quaternary Stereogenic Centers: Synthetic Challenges and Pharmaceutical Needs, *Chem. Rev.* 2018. **118**: 3887–3964. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00778.
7. Wang N., Mei H., Dhawan G. *et al.* New Approved Drugs Appearing in the Pharmaceutical Market in 2022, Featuring Fragments of Tailor-Made Amino Acids and Fluorine, *Molecules*. 2023. **28**: 3651. <https://doi.org/10.3390/molecules28093651>.
8. He J., Li Z., Dhawan G. *et al.* Fluorine-containing drugs approved by the FDA in 2021, *Chin. Chem. Lett.* 2023. **34**: 107578. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.06.001>.
9. Soloshonok V.A., Hayashi T., Ishikawa K., Nagashima N. Highly Diastereoselective Aldol Reaction of Fluoroalkyl Aryl Ketones with Methyl Isocyanoacetate Catalyzed by Silver(I)/Triethylamine, *Tetrahedron Letters*. 1994. **35**: 1055–1058.
10. Wang Q., Han J., Sorochinsky A. *et al.* The Latest FDA-Approved Pharmaceuticals Containing Fragments of Tailor-Made Amino Acids and Fluorine, *Pharmaceuticals*. 2022. **15**: 999. <https://doi.org/10.3390/ph15080999>1847558.
11. Yu Y., Liu A., Dhawan G. *et al.* Fluorine-containing pharmaceuticals approved by the FDA in 2020: synthesis and biological activity, *Chinese Chemical Letters*. 2021. **32**: 3342–3354. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.05.042371>.
12. Soloshonok V.A., Kacharov A. D., Avilov D.V. *et al.* Transition Metal/Base-Catalyzed Aldol Reactions of Methyl α -Isocyanoacetate with Prochiral Ketones, a Straightforward Approach to Stereochemically Defined β,β -Disubstituted- β -Hydroxy- α -Amino Acids. Scope and Limitations. *J. Org. Chem.* 1997. **62**: 3470–3479.
13. Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J. L. *et al.* Fluorine in Pharmaceutical Industry: Fluorine-Containing Drugs Introduced to the Market in the Last Decade (2001–2011), *Chem. Rev.* 2014. **114**: 2432–2506. DOI: 10.1021/cr4002879.
14. Zhou Y., Wang J., Gu Z. *et al.* Next Generation of Fluorine-Containing Pharmaceuticals, Compounds Currently in Phase II–III Clinical Trials of Major Pharmaceutical Companies: New Structural Trends and Therapeutic Areas, *Chem. Rev.* 2016. **116**: 422–518. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00392.
15. Han J., Remete A.M., Dobson L.S. *et al.* Next generation organofluorine containing blockbuster drugs, *J. Fluor. Chem.* 2020. **239**: 109639. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109639>.
16. Han J., Kiss L., Mei H. *et al.* Chemical Aspects of Human and Environmental Overload with Fluorine, *Chem. Rev.* 2021. **121**: 4678–4742. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01263>.
17. Sun M., Cui J.n., Guo J. *et al.* Fluorochemicals biodegradation as a potential source of trifluoroacetic acid (TFA) to the environment. *Chemospher.* 2020. **254**: 126894.
18. Nakayama S.F., Yoshikane M., Onoda Y. *et al.* Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. *Trend. Anal. Chem.* 2019. **121**: 115410.
19. Ambika Singh P. P. Carbon Nanocomposites: The Potential Heterogeneous Catalysts for Organic Transformations. *Curr. Org. Chem.* 2021. **25**: 332–350. DOI: 10.2174/1385272824999200401124820.
20. Maniecki T., Shtyka O., Mierczynski P. *et al.* Carbon Nanotubes: Properties, Synthesis, and Application. *Fibre Chem.* 2018. **50**: 297–300.
21. Melchionna M., Marchesan S., Prato M., Fornasiero P. Carbon nanotubes and catalysis: the many facets of a successful marriage. *Catal. Sci. Technol.* 2015. **5**: 3859–3875.
22. Shen C., Brozena A.H., Wang Y. Double-walled carbon nanotubes: Challenges and opportunities. *Nanoscale*. 2011. **3**: 503–518.
23. Yan Y., Miao J., Yang Z. *et al.* Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, cha-

- racterization and applications, *Chem. Soc. Rev.* 2015, **44**: 3295–3346.
24. Maniecki T., Shtyka O., Mierczynski P. *et al.* Carbon Nanotubes: Properties, Synthesis, and Application. *Fibre. Chem.* 2018, **50**: 297–300.
25. Javahershenas R., Soloshonok V.A., Klika K.D., Jervise P.J. Carbon nanotubes as heterogeneous catalysts for the multicomponent reaction synthesis of heterocycles, *Carbon Letters*. **2024**. doi.org/10.1007/s42823-024-00818-x.
26. Dubey R., Dutta D. A. S., Chattopadhyay P. Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. *Nanoscale Adv.* 2021, **3**: 5722–5744.
27. Gupta N., Gupta S.M., Sharma S.K. Carbon nanotubes: synthesis, properties, and engineering applications. *Carbon Lett.* 2019, **29**: 419–447.
28. Bahuguna A., Kumar A., Krishnan V. Carbon-Support-Based Heterogeneous Nanocatalysts: Synthesis and Applications in Organic Reactions. *Asian J. Org. Chem.* 2019, **8**: 1–44.
29. Pérez-Mayoral E., Godino-Ojer M., Pastrana-Martínez L.M., Morales-Torres S., Maldonado-Hódar F.J. Eco-sustainable Synthesis of N-containing Heterocyclic Systems Using Porous Carbon Catalysts. *ChemCatChem*. 2023: e202300961.
30. Titirici M.-M., White R. J., Brun N., Budarin V. L., Su D.S. del Monte F., Clark J.H., MacLachlan M. J. Sustainable carbon materials. *Chem. Soc. Rev.* 2015, **44**: 250–290.
31. Kerru N., Gummidi L., Maddila S. *et al.* A Review on Recent Advances in Nitrogen-Containing Molecules and Their Biological Applications. *Molecules*. 2020, **25**: 1909.
32. Yub H., Xu F. Advances in the synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds by in situ benzyne cycloaddition. *RSC Adv.*, 2023, **13**, 8238–8253.
33. Arora P., Arora V., Lamba H.S., Wadhwa D. Importance of heterocyclic chemistry: A review. *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, 2012, **3**(9), 2947.
34. Asif M. A mini review: biological significances of nitrogen hetero atom containing heterocyclic compounds. *Int. J. Bioorg. Chem.*, 2017, **2**(3), 146–152.
35. Al-Mulla A. A review: biological importance of heterocyclic compounds. *PharmaChem.*, 2017, **9**, 141–1472.
36. Soloshonok V. A., Hayashi T. Gold(I)-Catalyzed Asymmetric Aldol Reaction of Fluorinated Benzaldehydes with α -Isocyanoacetamide, *Tetrahedron: Asymmetry* 1994, **5**, 1091–1094.
37. Sharma V., Kumar P., Pathak D. Biological importance of the indole nucleus in recent years: a comprehensive review. *J. Heterocycl. Chem.*, 2010, **47**, 491–502.
38. Amin A., Qadir T., Sharma P.K. *et al.* A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles, *Open Med. Chem. J.* DOI: 10.2174/18741045-v16-e2209010.
39. Sharma P.K. A review on antimicrobial activities of important thiazines based heterocycles. *Drug Invention Today*, 2017, **9**, 23–25.
40. Sharma P.K., Amin A., Kumar M. *et al.* A Review: medicinally important nitrogen sulphur containing heterocycles. *Open Med.Chem. J.*, 2020, **14**, 49–64.
41. Soloshonok V. A., Hayashi T. Gold(I)-Catalyzed Asymmetric Aldol Reaction of Methyl Isocyanoacetate with Fluorinated Benzaldehydes, *Tetrahedron Letters*. 1994, **35**, 2713–2716.
42. Kalaria P.N., Karad S.C., Raval D.K. A review on diverse heterocyclic compounds as the privileged scaffolds in antimalarial drug discovery. *Eur. J. Med.Chem.* 2018, **158**, 917–936.
43. Ulus R., Yesildag I., Elmastas M., Kaya M. Rapid synthesis of novel 1,8-dioxoacridine carboxylic acid derivatives by microwave irradiation and their free radical scavenging activity. *Med Chem Res.* 2015, **24**, 3752–3759.
44. Esirden I., Ulus R., Aday B. *et al.* Synthesis of novel acridine bis-sulfonamides with effective inhibitory activity against the carbonic anhydrase isoforms I, II, IX and XII. *Bioorg Med Chem.* 2015, **23**, 6573–6580.
45. Ulus R., Yesildag I., Tanc M. *et al.* Synthesis of novel acridine and bis acridine sulfonamides

- with effective inhibitory activity against the cytosolic carbonic anhydrase isoforms II and VII. *Bioorg Med Chem.* 2013, **21**, 5799–5805.
46. Kaya M., Basar E., Cakir E. *et al.* Synthesis and characterization of novel dioxoacridine sulfonamide derivatives as new carbonic anhydrase inhibitors. *J Enzyme Inhib Med Chem.* 2012, **27**, 509–514.
47. Auparakkitanon S., Noonpakdee W., Ralph R.K. *et al.* Antimalarial 9-Anilinoacridine Compounds Directed at Hematin. *Antimicrob. Agents Chemother* 2003, **47**, 3708–3712.
48. Ulus R., Yildiz Y., Eris S. *et al.* Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes (f-MWCNT) as Highly Efficient and Reusable Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Acridine-dione Derivatives. *Chemistry Select.* 2016, **1**, 3861–3865.
49. Javahershenas R., Nikzat S. Recent developments using malono nitrile in ultrasound-assisted multicomponent synthesis of heterocycles. *Ultrason Sonochem.* 2024, **102**, 106741.
50. Moradi L., Zare M. Ultrasound-promoted green synthesis of 1,4-dihydropyridines using functionalized MWCNTs as a highly efficient heterogeneous catalyst. *Green Chem Lett Rev.* 2018, **11**, 197–208.
51. Adibian F., Pourali A.R., Maleki B. *et al.* One-Pot Synthesis of Dihydro-1H-Indeno[1,2-b]Pyridines and Tetrahydrobenzo[b]Pyran Derivatives using a New and Efficient Nanocomposite Catalyst Based on N-Butylsulfonate-Functionalized MMWCNTs-D-NH₂. *Polyhedron.* 2020, **175**, 114179.
52. Harikrishna S., Robert A.R., Ganja H. A green, efficient and recoverable CeO₂/MWCNT nanocomposite catalyzed click synthesis of pyridine-3-carboxamides. *Appl Organomet Chem.* 2020, e5796.
53. Harikrishna S., Robert A. R. *et al.* A green, facile and recyclable Mn₃O₄/MWCNT nanocatalyst for the synthesis of quinolines via one-pot multicomponent reactions. *Sustain ChemPharm.* 2020, **16**, 100265.
54. Eharkar P. S., Desai B., Gaveria H. *et al.* Three-dimensional quantitative structure activity relationship of 1,4-dihydropyridines as antitubercular agents. *J Med Chem* 2002, **45**, 4858–4867.
55. Carosati E., Ioan P., Micucci M. *et al.* 1,4-Dihydropyridine scaffold in medicinal chemistry, the story so far and perspectives (part 2): action in other targets and antitargets. *Curr Med Chem.* 2012, **19**, 4306–4323.
56. Janis R. A., Trigg D. J. Structure-activity studies of morphine fragments. III. Synthesis, opiate receptor binding, analgetic activity and conformational studies of spiro-[tetralin-1,4'-piperidines]. *J Med Chem.* 1991, **26**, 775–785.
57. Wu K., Bai Y., Chen D. *et al.* Green synthesis of 1,4-dihydropyridines using cobalt carbon nanotubes as recyclable catalysts. *Environ Chem Lett* 2021, **19**, 1903–1910.
58. Harikrishna S., Gangu K. K., Robert A. R. *et al.* An ecofriendly and reusable catalyst RuO₂/MWCNT in the green synthesis of sulfonylquinolines. *Process Saf Environ.* 2022, **159**, 911–917.
59. Rao A. V., Maddila S., Anantha S. S. *et al.* A facile, environmentally-benign, green and a novel synthesis of tert-butyl-quinolines by using Fe₃O₄-MWCNT@CeO₂ as recyclable catalyst. *Inorg Chem Commun.* 2024, **162**, 112280.
60. Majidi A. F., Poursattar M. A., Javahershenas R., Khalafy J. Recent developments in the synthesis of polysubstituted pyridines via multicomponent reactions using nanocatalysts. *New J Chem.* 2021, **45**, 12328–12345.
61. Basavegowda N., Mishra K., Lee Y. R. Fe₃O₄-decorated MWCNTs as an efficient and sustainable heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of polyfunctionalised pyridines in water. *Mater Technol.* 2019, **34**, 558–569.
62. Abdolmohammadi S., Mirza B., Vessally E. Immobilized TiO₂ nanoparticles on carbon nanotubes: an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of chromeno[b]pyridine derivatives under ultrasonic irradiation. *RSC Adv.* 2019, **9**, 41868–41876.
63. Zhang M., Lu J., Zhang J.-N., Zhang Z.-H. Magnetic carbon nanotube supported Cu (CoFe₂O₄/CNT-Cu) catalyst: A sustainable

- catalyst for the synthesis of 3-nitro-2-arylimidazo[1,2-a]pyridines. *Catal Commun.* 2016, **78**, 26–32.
64. Javahershenas R., Mei H., Koley M. Recent Advances in the Multicomponent Synthesis of Heterocycles Using 5-Aminotetrazole. *Synthesis*. 2024. <https://doi.org/10.1055/s-0042-1751526>.
65. Akbarzadeh P., Koukabi N., Kolvari E. Anchoring of triethanolamine–Cu(II) complex on magnetic carbon nanotube as a promising recyclable catalyst for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles from aldehydes. *Mol Divers.* 2019, **24**, 319–333.
66. Akbarzadeh P., Koukabi N., Hosseini M. M. Magnetic carbon nanotube as a highly stable and retrievable support for the heterogenization of sulfonic acid and its application in the synthesis of 2-(1H-tetrazole-5-yl)acrylonitrile derivatives. *J Heterocycl Chem.* 2020, **57**, 2455–2465.
67. Safari J., Gandomi-Ravandi S. The Combined Role of Heterogeneous Catalysis and Ultrasonic Effects on The Facile Synthesis of 2,3-Dihydroquinazolin-4(1H)-ones. *J Saudi Chem Soc.* 2014, **21**, S415–S424.
68. Merino P., Marqués-López E., Herrera R. P. Catalytic enantioselective hydrophosphonylation of aldehydes and imines. *Adv Synth Catal.* 2008, **350**, 1195–1208.
69. Nagrik D. M., Wavhal, K. K. An efficient synthesis of α -aminophosphonates through Kabachnik-felds reaction protocol by using cobalt chloride doped polyaniline as the nano catalyst. *J Phys Conf Ser.* 2020, **1644**, 012038.
70. Tokairin Y., Konno H., Noireau A. *et al.* Asymmetric synthesis of the two enantiomers of β -phosphorus-containing α -amino acids via hydrophosphinylation and hydrophosphonylation of chiral Ni(II)-complexes, *Org. Chem. Front.* 2021, **8**: 2190–2195. <https://doi.org/10.1039/D1QO00159K>.
71. Turcheniuk K. V., Kukhar V. P., Roeschenthaler G.-V. *et al.* Recent advances in the synthesis of fluorinated aminophosphonates and aminophosphonic acids. *RSC Adv.* 2013, **3**: 6693–6716. DOI: 10.1039/c3ra22891f.
72. Awad M. K., Abdel-Aal M. F., Atlam F. M., Hekal H. A. Molecular docking, molecular modeling, vibrational and biological studies of some new heterocyclic α -aminophosphonates. *Spectrochim Acta A.* 2019, **206**, 78–88.
73. Shaikh S., Dhavan P., Ramana M. M. V., Jadhav B. L. Design, synthesis and evaluation of new chromone-derived aminophosphonates as potential acetylcholinesterase inhibitor. *Mol Divers.* 2021, **25**, 811–825.
74. Damiche R., Chafaa S. Synthesis of new bioactive aminophosphonates and study of their anti-oxidant, anti-inflammatory and antibacterial activities as well the assessment of their toxicological activity. *J Mol Struct.* 2027. **1130**: 1009–1017.
75. Shaikh S., Dhavan P., Pavale G. *et al.* Design, synthesis and evaluation of pyrazole bearing α -aminophosphonate derivatives as potential acetylcholinesterase inhibitors against Alzheimer's disease. *Bioorg Chem.* 2020. **96**:103589.
76. Awad M. K., Abdel-Aal M. F., Atlam F. M., Hekal H. A. Design, synthesis, molecular modeling, and biological evaluation of novel α -aminophosphonates based quinazolinone moiety as potential anticancer agents: DFT, NBO and vibrational studies. *J Mol Struct.* 2028. **1173**: 128–141.
77. Kukhar V. P., Soloshonok V. A., Solodenko V. A. Asymmetric Synthesis of Phosphorus Analogs of Amino Acids, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 1994. **92**. 239–264. DOI: 10.1080/10426509408021478.
78. Soloshonok V. A., Belokon Y. N.; Kuzmina N. A. *et al.* Asymmetric Synthesis of Phosphorus Analogs of Dicarboxylic α -Amino Acids, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* 1992. 1525–1529.
79. Röschenthaler G.-V., Kukhar V. P., Kulik I. B. *et al.* Asymmetric synthesis of phosphonotrifluoroalanine and its derivatives using N-tert-butanesulfinyl imine derived from fluoral, *Tetrahedron Lett.* 2012. **53**: 539–542. doi:10.1016/j.tetlet.2011.11.096.
80. Turcheniuk K. V., Poliashko K. O., Kukhar V. P.

- et al. Efficient asymmetric synthesis of trifluoromethylated β -aminophosphonates and their incorporation into dipeptides. *Chem. Commun.* 2012. **48**: 11519–11521. DOI: 10.1039/c2cc36702e.
81. Röschenthaler G.-V., Kukhar V. P., Kulik I. B. et al. Convenient Synthesis of Fluoroalkyl α - and β -Aminophosphonates, *J. Fluor. Chem.* 2011. **132**: 834–837.
82. Zhang W., Sha W., Pajkert R. et al. β -Amino- γ,γ -difluoro- ω -Phosphonoglutamic Acid Derivatives; An Unexplored, Multifaceted Structural Type of Tailor-Made α -Amino Acids, *Eur. J. Org. Chem.* 2017. 3451–3456. DOI: 10.1002/ejoc.201700570.
83. Wzorek A., Han J., Lyutenko N.V. et al. Enzymatic approaches for preparation of α -aminophosphonic acids and fluorine-containing β -amino acids. *Ukr. Bioorg. Acta.* 2024. **19**(1): 21–32.
84. Shaikh S., Yellapurkar I., Ramana M.M.V. Ultrasound assisted one-pot synthesis of novel antipyrine based α -aminophosphonates using TiO_2 /carbon nanotubes nanocomposite as a heterogeneous catalyst. *Reac. Kine. Mech Catal.* 2021. **134**: 917–936.
85. Kure A.S., Konda S. G., Chobe S.S. et al. Four Component One Pot Synthesis of Benzyl Pyrazolyl Coumarin Derivatives Catalyzed by Metal-Free, Heterogeneous Chitosan Supported Ionic Liquid Carbon Nanotubes. *Polycycl Arom Comp.* 2023. **43**: 8861–8872.
86. Tabatabaeian K., Zanjanchi M. A., Mamaghani M., Dadashi A. Ruthenium anchored on multi-walled carbon nanotubes: an efficient and reusable catalyst for the synthesis of xanthenes. *Res Chem Intermed.* 2016. **42**: 5049–5067.
87. Harooni N.S., Naeimi H., Ghasemi A.H. Synthesis of Pyrano[2,3-d]pyrimidine Derivatives Catalyzed by Trimetallic Multi-walled Carbon Nanotubes under Ultrasound Irradiation Conditions. *Chemistry Select.* 2023. **8**: e202303311.
88. Shaabani A., Afshari R., Hooshmand S.E. The crosslinked chitosan nanoparticles-anchored magnetic multi-wall carbonnanotubes: A bio-nanoreactor with extremely high activity toward click-multicomponent reactions. *New J Chem.* 2017. **41**: 8469–8481.
89. Sharghi H., Aboonajmi J., Mozaffari M. et al. Application and developing of iron-doped multi-walled carbon nanotubes (Fe/MWCNTs) as an efficient and reusable heterogeneous nanocatalyst in the synthesis of heterocyclic compounds. *Appl Organomet Chem.* 2017. e4124.
90. Han J., Sorochinsky A. E., Ono T., Soloshonok V. A. Biomimetic Transamination – a Metal-Free Alternative to the Reductive Amination. Application for Generalized Preparation of Fluorine-Containing Amines and Amino Acids, *Current Organic Synthesis.* 2011. **8**: 281–294.
91. Bravo P., Farina A., Kukhar V. P. et al. Stereoselective Additions of α -Lithiated Alkyl p-Tolylsulfoxides to N-PMP Fluoroalkyl Aldimines. An Efficient Approach to Enantiomerically Pure Fluoro-Amino Compounds. *J. Org. Chem.* 1997. **62**: 3424–3425.
92. Soloshonok V. A., Kirilenko A. G., Kukhar V. P., Resnati G. A Practical Rout to Fluoroalkyl- and Fluoroarylamines by Base-Catalyzed [1,3]-Proton Shift Reaction, *Tetrahedron Letters.* 1994. **35**: 3119–3122.
93. Wzorek A., Han J., Lyutenko N. V. et al. Discovery of biomimetic transamination as a general synthetic method for preparation of fluorine-containing amines and amino acids. *Ukr. Bioorg. Acta.* 2023. **18** (2): 3–15.
94. Lyutenko N. V., Sorochinsky A.E., Soloshonok V.A. Applications of chiral sulfinyl auxiliaries in the asymmetric synthesis of fluorinated amines and amino acids. *Ukr. Bioorg. Acta.* 2023. **18** (1): 10–21. DOI: <https://doi.org/10.15407/bioorganica2023.01.010>.
95. Rakhtshah J., Salehzadeh S. Multi-wall carbon nanotube supported Co (II) Schiff base complex: an efficient and highly reusable catalyst for synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthol and tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives. *Appl Organomet Chem.* 2017. **31**: e3560.

Стаття надійшла 26.03.2024.