

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор
С. В. ВОЛКОВ

Заместители главного редактора
А. Г. БЕЛОУС
В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь
Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ
В. П. АНТОНОВИЧ
В. Н. БЕЛЯКОВ
А. И. ВОВК
В. В. ГОНЧАРУК
Н. Т. КАРТЕЛЬ
В. П. КУХАРЬ
Е. В. ЛЕБЕДЕВ
В. М. ОГЕНКО
А. А. ОМЕЛЬЧУК
Э. В. ПАНОВ
В. И. ПЕХНЬО
А. Ф. ПОПОВ
Н. С. СЛОБОДЯНИК
Ю. И. ТАРАСЕВИЧ
И. О. ФРИЦКИЙ
В. В. ШЕВЧЕНКО
Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины

Телефон: (044) 424 03 22; факс: (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А. Г. БЕЛОУС, А. И. ВОВК, А. А. ОМЕЛЬЧУК
Редактор П. А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 12.02.2015. Формат 84x108/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 90 экз. Заказ 4143.

Типография ИД "Академперіодика". Свидетельство о внесении в Государственный реестр субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001. 01004, Киев-4, ул. Терещенковская, 4.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 81
февраль
2015

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ОРИСИК С.І., ЗБОРОВСЬКИЙ Ю.Л., ЖОЛОБ О.О., ОРИСИК В.В., ГАРМАНЧУК Л.В., НИКУЛІНА В.В., КОРДУБАН М.В., ПЕХНЬО В.І., ВОВК М.В. Синтез, спектральна характеристика *син*- і *анти*-ізомерних 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтових кислот і їх комплексних сполук з іонами перехідних металів 71
- СУСЛОВ О.М., ЯНЧЕВСЬКИЙ О.З., ДУРИЛІН Д.О., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Вплив способу синтезу на формування твердого розчину $Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$ і його діелектричні характеристики СТРУТИНСЬКА Н.Ю., БОНДАРЕНКО М.О., ЗАТОВСЬКИЙ І.В., ОДИНЕЦЬ Є.В., СЛОБОДЯНИК М.С. Синтез та дослідження складних фосфатів цеолітового типу у системі $Rb_2O-P_2O_5-Ga_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$) 85
- САДОВСЬКИЙ Д.Ю., МАКАРОВ А.С., САВИЦЬКИЙ Д.П. Вплив поверхнево-активних речовин на реологічні властивості спиртових суспензій вугілля, отриманих із застосуванням водно-етанольних розчинів 93
- ЗІНЧЕНКО В.Ф., ЧИГРИНОВ В.Е., САДКОВСЬКА Л.В., МАГУНОВ І.Р., СТОЯНОВА І.В., НЕЧИПОРЕНКО Г.В. Вплив взаємодії в системах ітербієва халькошпінель—германій на властивості тонкоплівкових покриттів 97

Електрохімія

- ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНИЙ Р.М., ОМЕЛЬЧУК А.О. Провідні властивості тетрафлуоростанату (II) плюмбуму (II) 101
- ЛИСЕНКО Л.Л. Електроосмотична інтенсифікація масопереносу при очистці ґрунту від важких металів 106

Органічна хімія

- КОБИЖЧА Н.І., ГОЛОВАТЮК В.М., БЕЗУГЛИЙ Ю.В., КАШКОВСЬКИЙ В.І. Спрямований синтез нових спіроциклоалкенільних похідних *n*-арил-*N'*-алкіл-2,4,6-піримідинтріонів реакціями метатезису із закриттям циклу 111
- КЕМСЬКИЙ С.В., БОЛЬБУТ А.В., БОЙКО Ю.С., ДОРОХОВ В.І., ВОВК М.В. 7-*N*-ациламінофункціоналізовані похідні піразоло[3,4-*e*][1,4]діазепінів 117

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ОРИСЫК С.И., ЗБОРОВСКИЙ Ю.Л., ЖОЛОБ О.А., ОРИСЫК В.В., ГАРМАНЧУК Л.В., НИКУЛИНА В.В., КОРДУБАН М.В., ПЕХНЬО В.И., ВОВК М.В. Синтез, спектральная характеристика *син*- и *анти*-изомерных 2-(2-аминотиазол-4-ил)-2-гидроксииминоуксусных кислот, их комплексных соединений с ионами переходных металлов 71
- СУСЛОВ А.Н., ЯНЧЕВСКИЙ О.З., ДУРИЛИН Д.А., ОВЧАР О.В., БЕЛОУС А.Г. Влияние способа синтеза на формирование твердого раствора $Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$ и его диэлектрические характеристики 85

СТРУТИНСКАЯ Н.Ю., БОНДАРЕНКО М.А., ЗАТОВСКИЙ И.В., ОДИНЕЦ Е.В., СЛОБОДЯНИК Н.С. Синтез и исследование сложных фосфатов цеолитового типа в системе $Rb_2O-P_2O_5-Ga_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$)	93
САДОВСКИЙ Д.Ю., МАКАРОВ А.С., САВИЦКИЙ Д.П. Влияние поверхностно-активных веществ на реологические свойства спиртовых суспензий угля, полученных с применением водно-этанольных растворов	97
ЗИНЧЕНКО В.Ф., ЧИГРИНОВ В.Э., САДКОВСКАЯ Л.В., МАГУНОВ И.Р., СТОЯНОВА И.В., НЕЧИПОРЕНКО А.В. Влияние взаимодействия в системах иттербиевая халькошпинель—германий на свойства тонкопленочных покрытий	101

Электрохимия

ПОГОРЕНКО Ю.В., ПШЕНИЧНЫЙ Р.Н., ОМЕЛЬЧУК А.А. Проводящие свойства тетрафлуоростаната(II) свинца(II)	106
ЛЫСЕНКО Л.Л. Электроосмотическая интенсификация массопереноса при очистке почвы от тяжелых металлов	111

Органическая химия

КОБЫЖЧА Н.И., ГОЛОВАТЮК В.Н., БЕЗУГЛЫЙ Ю.В., КАШКОВСКИЙ В.И. Направленный синтез новых спироциклоалкенильных производных <i>n</i> -арил- <i>N'</i> -алкил-2,4,6-пиримидинтрионов реакциями метатезиса с закрытием цикла	117
КЕМСКИЙ С.В., БОЛЬБУТ А.В., БОЙКО Ю.С., ДОРОХОВ В.И., ВОВК М.В. 7- <i>N</i> -ациламинофункционализированные производные пиразоло[3,4- <i>e</i>][1,4]дiazепинов	124

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

ORYSYK S.I., ZBOROVSKII Yu.L., ZHOLOB O.A., ORYSYK V.V., GARMANCHUK L.V., NIKULINA V.V., KORDUBAN M.V., PEKHNYO V.I., VOVK M.V. Synthesis and spectral characteristics of <i>syn</i> - and <i>anti</i> -isomers of 2-(2-aminothiazol-4-yl)-2-hydroxyiminoacetic acids, their complex compounds with transition metal ions	71
SUSLOV A.N., JANCHEVSKII O.Z., DURILIN D.A., OVCHAR O.V., BELOUS A.G. Synthesis route influence on forming process and dielectric properties of the $Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$ solid solution	85
STRUTYNSKAYA N.Yu., BONDARENKO M.A., ZATOVSKII I.V., ODINETS Ye.V., SLOBODYANIK N.S. Synthesis and investigation of zeolite-related complex phosphates in the system $Rb_2O-P_2O_5-Ga_2O_3-M^{II}O$ ($M^{II} - Mg, Co, Ni, Cu, Zn$)	93
SADOVSKII D.Yu., MAKAROV A.S., SAVITSKII D.P. The influence of surfactants on the rheological properties of coal-alcogol suspensions obtained by using aqueous ethanolic solutions	97
ZINCHENKO V.F., CHYGRYNOV V.E., SADKOVSKAYA L.V., MAGUNOV I.R., STOYANOVA I.V., NECHYPORENKO A.V. Effect of interaction in systems ytterbium chalcospinel—germanium on properties of thin-film coatings	101

Electrochemistry

POHORENKO Yu.V., PSHENYCHNYI R.N., OMELCHUK A.A. Conducting properties of lead(II) tetrafluorostannate(II)	106
LYSENKO L.L. Electroosmotic intensification of mass transfer in the soil purification from heavy metals	11

Organic Chemistry

KOBYZHCHA N.I., HOLOVATIUK V.N., BEZUGLYI Yu.V., KASHKOVSKII V.I. Directed synthesis of the new <i>N,N'</i> -disubstituted 5-spirocyclopenten-3-yl-2,4,6-trioxohexohydropyrimidines by ring-closing metathesis reactions	117
KEMSKII S.V., BOL'BUT A.V., BOIKO Yu.S., DOROKHOV V.I., VOVK M.V. 7- <i>N</i> -Acylamino functionalized derivatives of pyrazolo[3,4- <i>e</i>][1,4]diazepines	124

УДК 541.49+547.288

С.І.Орисик, Ю.Л.Зборовський, О.О.Жолоб, В.В.Орисик, Л.В.Гарманчук, В.В.Нікуліна, М.В.Кордубан, В.І.Пехньо, М.В.Вовк

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА *син*- і *анти*-ІЗОМЕРНИХ 2-(2-АМІНОТІАЗОЛ-4-ІЛ)-2-ГІДРОКСИІМІНООЦТОВИХ КИСЛОТ І ЇХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК З ІОНАМИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Досліджено реакції комплексоутворення *син*- і *анти*-ізомерів 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтових кислот з іонами ряду перехідних металів. Розроблено методики синтезу та виділено в твердому стані 12 нових комплексних сполук Cu(II), Ru(III), Rh(III) і Pd(II) у співвідношенні компонентів M:L 1:1 та 1:2. Визначено, що *син*-ізомер координується до іонів металів бідентатноциклічно атомами азоту тіазольного ядра та оксимної групи. В комплексах за участю *анти*-ізомера координація здійснюється атомами кисню депротонованої карбоксильної групи та азоту гідроксиіміногрупи, при цьому тіазольне ядро не приймає участі в комплексоутворенні. Біологічний скринінг виявив антипроліферативну дію комплексів 1, 6, 8 і 12 на ендотеліальні клітини. Встановлено, що активність комплексів на основі *син*-ізомера перевищувала активність аналогічних комплексів з *анти*-ізомером.

ВСТУП. Оксими є представниками важливого класу органічних речовин, що схильні утворювати стійкі комплексні сполуки з іонами перехідних металів. У залежності від властивостей замісників в α -положенні до N-гідроксиімінної групи, а також природи центрального іона металу вони входять до складу комплексів як O- або N-донорні ліганди [1].

На особливу увагу заслуговують оксими, які, окрім гідроксиімінної групи, містять інші донорні реакційні центри. Ці полідентатні лігандні системи, що здатні з іонами перехідних металів утворювати стійкі комплекси хелатного типу, знаходять застосування як реагенти в аналітичній хімії [2] і екстрагенти в гідрометалургійних процесах [3]. Для комплексних сполук поліфункціональних оксимів характерна висока біологічна активність — протипухлинна [4–6], антимікробна [7], фунгіцидна [8]. Такі комплекси є перспективними об'єктами для розробки нових лікарських засобів. За своїми фармацевтичними властивостями вони часто перевершують вихідні компоненти, оскільки комплексоутворення запобігає гідролізу солей у фізіологічних середовищах, знижує токсичність і сприяє проникненню препаратів через мембрану клітин.

Серед полідентатних функціонально замі-

щених оксимів слід відзначити гідроксиімінооцтову кислоту та її похідні [4, 9–11], які можна вважати структурними аналогами амінокислот, в яких аміногрупа заміщена на гідроксиімінний фрагмент. Вони характеризуються високою біологічною активністю, що пов'язано головним чином з їх можливістю утворювати стійкі комплекси з іонами металів, які відіграють важливу роль у метаболічних процесах живих організмів. Заміщені похідні гідроксиімінооцтової кислоти, аналогічно іншим функціоналізованим оксимами, здатні координуватись з пептидними фрагментами біологічних структур та утворювати стійкі донорно-акцепторні зв'язки з іонами металів, що знаходяться в каталітичному центрі ензимів або входять до складу деяких білків. Тому вони можуть функціонувати як інгібітори металовмісних ензимів і протеїнів. Зокрема, похідні 2-гідроксиіміноалкілкарбонових кислот виявились інгібіторами цинковмісних ензимів гістондеацетилаз [12], а 2-гідроксиіміно-2-фенілоцтові кислоти в наномольних концентраціях інгібують фактор, індукований гіпоксією (HIF-1) [13]. 1,3,4-оксадіазоловмісні (E)-метилметоксиіміноацетати проявляють високу фунгіцидну активність [14]. Ряд напівсинтетичних антибіотиків було отримано введенням у структуру цефалоспоринів фрагмента

2-(2-амінотіазол-4-іл)-*син*-2-гідроксиімінооцтової кислоти [15–17]. Наведені вище властивості гідроксиімінооцтових кислот дозволяють використовувати їх, а також комплексні сполуки на їх основі, для дизайну нових потенційних біологічно активних речовин.

У поданій роботі як полідентатні хелатоутворюючі реагенти використані *син*/антиізомерні 2-(2-амінотіазол-4-іл)-2-гідроксиімінооцтові кислоти (*син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК), що містять ряд нуклеофільних реакційних центрів, здатних утворювати донорно-акцепторні зв'язки з іонами перехідних металів, а також фрагменти біо-

логічно активних речовин — гідроксиімінооцтової кислоти та 2-амінотіазолу [18, 19]. Для отримання потенційних протипухлинних сполук у ролі металів-комплексотворювачів ми застосували Cu(II), Ru(III), Rh(III) і Pd(II), для комплексів

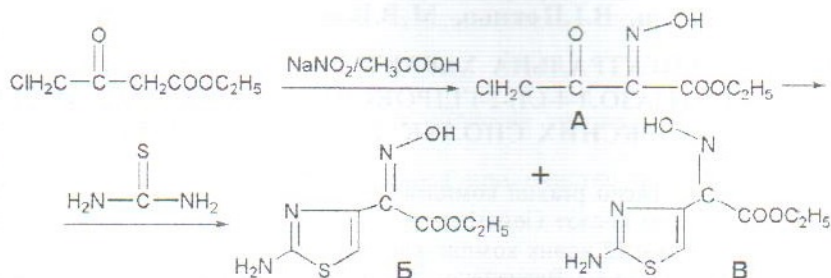


Схема 1.

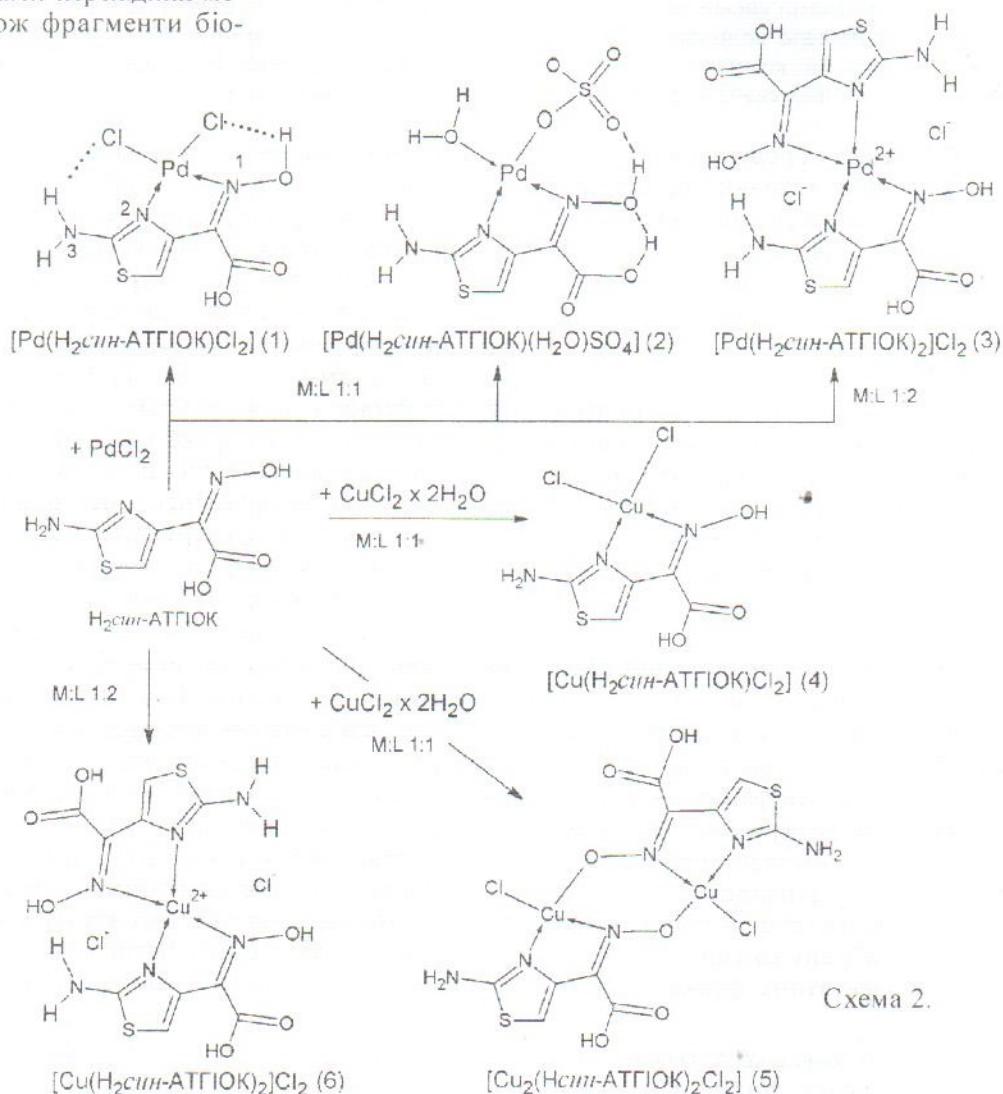


Схема 2.

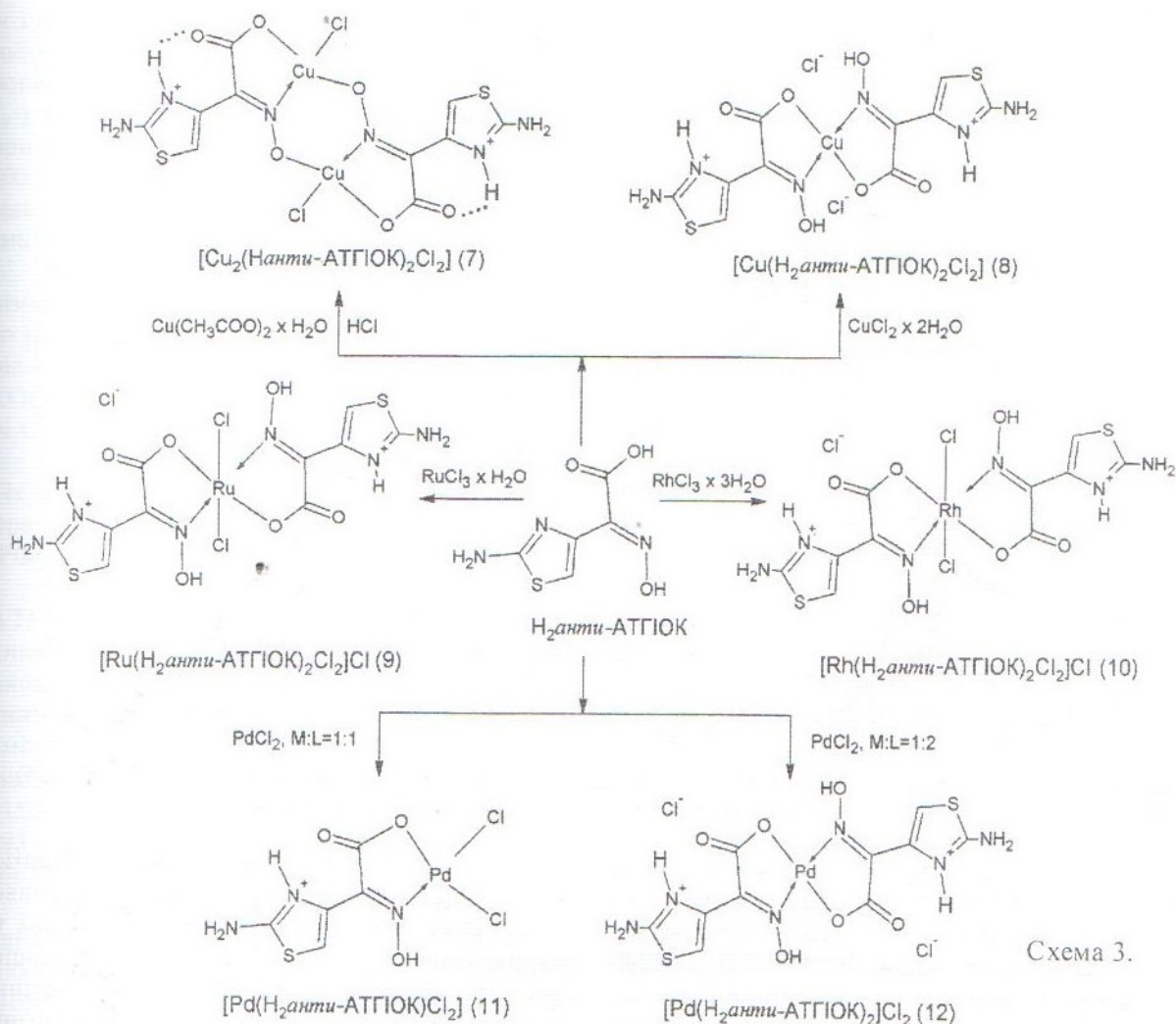


Схема 3.

квів яких характерна саме така активність [20–22].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для синтезу сполук *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК як вихідний реагент використали етил 4-хлоро-2-гідроксиіміно-3-оксобутират (А), одержаний нітרוзуванням 4-хлорацетооцтового естеру під дією нітриту натрію в середовищі льодяної оцтової кислоти (схема 1). У подальшому конденсацією сполуки А з тіосечовиною, в залежності від умов проведення реакції, отримували етилові естери *син*- (Б) або *анти*-гідроксиіміноацетатів (В) [23, 24].

Лужним гідролізом естерів Б і В синтезовано цільові ізомерні продукти *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК (схеми 2, 3), склад і будову яких підтверджено елементним аналізом, ІЧ-, ЕСП, РФС та ЯМР 1H спектроскопією [25].

Оскільки стан вихідних сполук *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК у розчинах суттєво впливає на перебіг реакцій комплексоутворення, ми дослідили фізико-хімічними методами поведінку цих лігандів в умовах проведення синтезу комплексів 1–12. Так, метод електронних спектрів поглинання (ЕСП) водних розчинів показав, що спектр *син*-АТГІОК представляє собою дві широкі смуги з максимумами поглинання при 44250 та 38300 cm^{-1} (рис. 1,а). При розкладі його на гаусові складові виявлено чотири компоненти з піками при 44250, 38300, 35000 та 32200 cm^{-1} , що відповідають внутрішньолігандним електронним переходам: $\pi \rightarrow \pi^*$ C=N тіазольного кільця, $\pi \rightarrow \pi^*$ C=N гідроксиіміногрупи та $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ C=O карбонільного фрагменту.

Спектр ЕСП водного розчину *анти*-ізомера

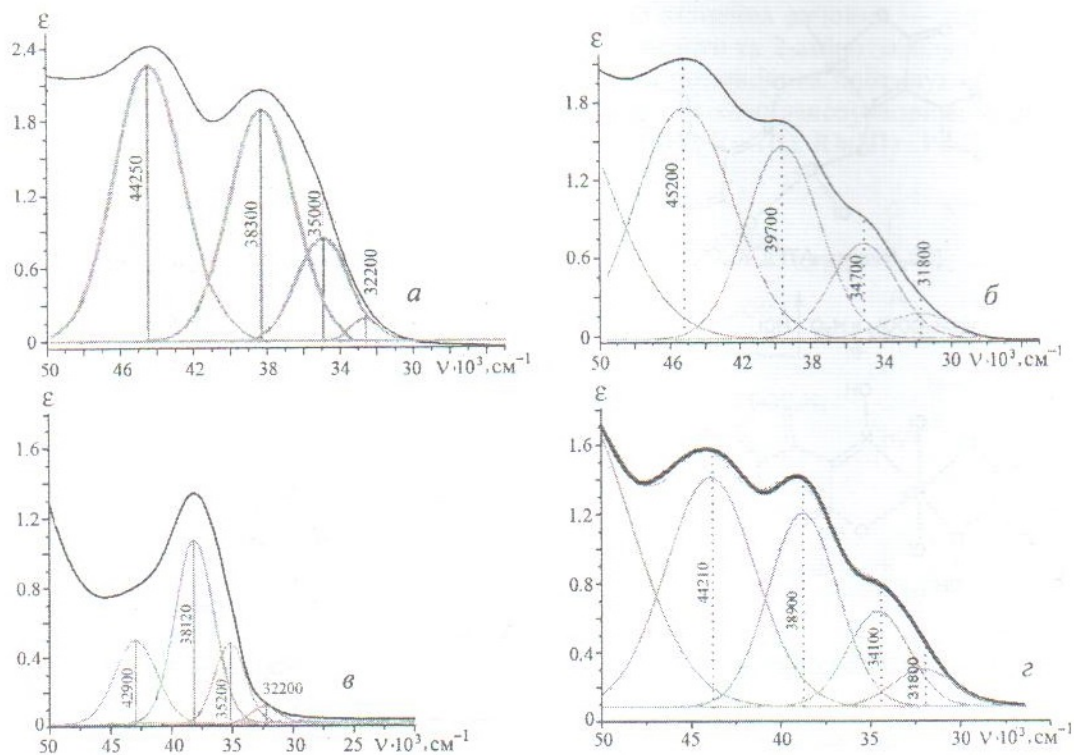


Рис. 1. Електронні спектри поглинання водних (а, б) і етанольних (в, з) розчинів *син*-АТГІОК (а, б) та *анти*-АТГІОК (в, з) (з розкладом на гаусові компоненти).

є набором широких смуг поглинання з піками інтенсивності при 45200, 39700 та 34700 cm^{-1} (рис. 1, б). При розкладі його на гаусіани виявлені чотири максимуми при 45200, 39700, 34700 та 31800 cm^{-1} , що відповідають кількості гаусіан *син*-ізомера та пов'язані з внутрішньомолекулярними електронними переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ C=N тіазольного кільця, $\pi \rightarrow \pi^*$ C=N гідроксиіміногрупи та $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ C=O карбонільного фрагмента [26–28]. Однак вони відрізняються від *син*-ізомера величиною частоти ν , що пов'язано з різним розташуванням хромофора C=O відносно C=N гідроксиіміногрупи та тіазольного кільця. Частоти внутрішньомолекулярних електронних переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ C=N тіазольного кільця та гідроксиіміногрупи *анти*-ізомера зміщені, порівняно з *син*-ізомером, у височастотну область на $\Delta\nu = +950, +1400 \text{ cm}^{-1}$, а положення гаусіан електронних переходів $\pi \rightarrow \pi^*/n \rightarrow \pi^*$ C=O карбонільного фрагменту *анти*-ізомера — в низькочастотну область на $\Delta\nu = -300, -400 \text{ cm}^{-1}$. Слід зазначити, що, на відміну від *син*-ізомера, смуги поглинання всіх внутрішньомолекулярних $\pi \rightarrow \pi^*$

електронних переходів *анти*-ізомера візуалізовані, що пов'язано з їх структурними особливостями. В молекулі *анти*-ізомера карбонільна та гідроксиіміногрупи розміщені в різних площинах, що і приводить до візуалізації відповідних електронних переходів та наведеної вище різниці їх частот.

Спектр ЕСП етанольного розчину *син*-АТГІОК відрізняється від спектру ЕСП водного розчину та представляє собою широку смугу з максимумом поглинання при 38120 cm^{-1} (рис. 1, в). Розклад її на гаусові компоненти показав наявність чотирьох складових з максимумами при 42900, 38120, 35200 та 32200 cm^{-1} , що на 1350, 180, 200 cm^{-1} зазнають батохромного зсуву відносно водного розчину. Це пов'язано з природою розчинника, адже вода є більш полярним розчинником, ніж етанол, що приводить до пониження енергії основного стану і підвищення енергії збудженого. В результаті $\pi \rightarrow \pi^*$ переходи потребують більшої енергії, що і відображається на спектральних даних [28].

Те ж саме відбувається і в ЕСП етанольного

розчину *анти*-АТГІОК, який представляє собою набір широких смуг з максимумами поглинання при 44210, 38900 та 34100 см^{-1} (рис. 1, 2). Розклад їх на гаусіани виявив чотири піки при 44210, 38900, 34100 та 31800 см^{-1} , які на 990, 800, 600 см^{-1} зазнають bathochromного зсуву відносно водного розчину. В подальшому ми вивчали водні розчини комплексних сполук.

ЯМР ^1H спектри *син*- та *анти*-ізомерів відрізняються положенням синглету СН тіазольного кільця на $\Delta\delta = 0.72$ м.ч. Інші сигнали протонів — NH_2 , оксимної $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ та карбоксильної COOH груп знаходяться в однаковому діапазоні хімічних зсувів при 7.30 та 12.43—12.91 м.ч. [25].

Для дослідження *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК у твердому стані застосовано методи інфрачервоної (ІЧ) та рентгенофотоелектронної (РФС) спектроскопії.

У високочастотній області ІЧ-спектру *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК присутні смуги поглинання, які відповідають внутрішньомолекулярному водневому зв'язку при 3620 см^{-1} та валентним коливанням $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{OH})$ і $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$ аміної, оксимної і карбоксильної груп та $\nu(\text{C}-\text{H})$ тіазольного ядра відповідно при 3300—3250, ν_{NH} , 3150—3180, $\nu(\text{C}=\text{N}-\text{OH})$, 2785—2780, $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$, 3025—2935, $\nu(\text{C}-\text{H})$ см^{-1} , що узгоджується з літературними даними [26—28].

Діапазон частот 1700—900 см^{-1} містить ряд характеристичних смуг поглинання, обумовлених коливаннями зв'язків: 1665(1654) $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1615(1635) $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1525(1575, 1530) $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\delta(\text{NH})$, 1430(1435) $\nu(\text{CH}-\text{S})_{\text{thiazole}}$, 1350(1367) $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1275 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 1164(1190) $\nu(\text{C}-\text{OH})$, 1025(1021) $\nu(\text{N}-\text{O})$, зміна положення яких у комплексах свідчить про локалізацію координаційного зв'язку. Низькочастотна область ІЧ-спектрів (900—200 см^{-1}) представлена смугами поглинання: 888(913) $\delta(\text{C}-\text{H})$, 830(823) $\nu(\text{C}-\text{C})$, 785(773) $\delta(\text{C}-\text{H})$, 688 $\delta(\text{N}-\text{O})$, 567(556), 477(484), 428(423) $\delta(\text{C}-\text{C})$, 387(399), 335(336), однак зміна їх положення при комплексоутворенні є малоінформативною, тому в обговоренні увагу на них не акцентовано.

Рентгено-фотоелектронна спектроскопія (РФС) — один із основних методів дослідження хімічного зв'язку в сполуках, що дає змогу дослідити як валентні, так і внутрішні електронні рівні атомів та зробити висновок про їх рівноцінність, а також їх гомо- або гетерогенне оточення в координаційному вузлі [29—32]. Положення спект-

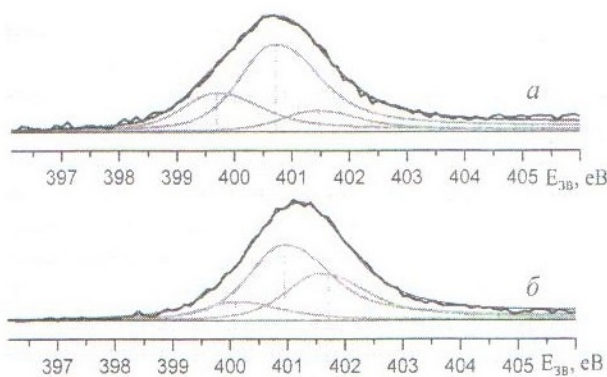


Рис. 2. Положення N1s-лінії в РФС *син*-АТГІОК (а) та *анти*-АТГІОК (б).

ральної лінії досліджуваного елементу дає змогу розрізнити не тільки його валентний стан, але і характер його координації. Тому для з'ясування в подальшому координації *син*- і *анти*-ізомерів до іонів металу ми вивчили положення N1s-лінії даних сполук у спектрах РФС (рис. 2), оскільки саме атоми азоту відіграють ключову роль у локалізації координаційного зв'язку. Встановлено, що N1s-лінія двох ізомерів складається з трьох гаусових компонент з $E_{\text{зв}} = 399.71/400.10$, $400.60/400.95$, $401.50/401.71$ eV, які відповідають трьом нееквівалентним атомам азоту NH_2 , $\text{C}=\text{N}_{\text{thiazole}}$ та $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ -груп. Сумарна $E_{\text{зв}}$ N1s-лінії двох ізомерів відрізняється на величину $\Delta E_{\text{зв}} = 0.5$ eV, що пов'язано з різним взаємним розташуванням вказаних груп у молекулах [29, 32].

Комплекси 1–12 (схеми 2, 3) синтезували взаємодією відповідного ізомера АТГІОК з солями металів (PdCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при нагріванні в кислих водно-етанольних розчинах при рН 3–4, що запобігає гідролізу солей металів. Крім того, такі умови сприяють підвищенню розчинності *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК. Різні співвідношення вихідних компонентів застосовували для з'ясування здатності даних лігандів витіснити інші аніони з координаційної сфери центральних катіонів вихідних солей, а також впливу надлишку ліганду на склад комплексів. Ідентифікацію сполук проводили методами елементного хімічного аналізу, ІЧ-, ЕСП-, ЯМР ^1H - та РФС-спектроскопії.

При співвідношенні $\text{M}:\text{L} = 1:1$ у солянокислому середовищі утворюється комплекс І, в якому плоскочватратний координаційний вузол центрального іона паладію сформовано атома-

ми азоту бідентатно координованої молекули *син*-АТГІОК та аніонами хлору вихідної солі металу. При цьому координація *син*-АТГІОК відбувається через атоми азоту оксимної групи та тiazольного ядра, що є очікуваним, оскільки азот є менш "жорстким" нуклеофільним центром, ніж кисень, тому паладій, як "м'яка кислота" за класифікацією Пірсона, зв'язується з "м'якою основою", тобто атомом азоту. В результаті такого комплексоутворення, за даними рентгеноструктурного аналізу, утворюється хелатний 5-членний металоцикл $\text{Pd-N}^2\text{-C-C-N}^1$ з довжиною зв'язків Pd-N^1 і Pd-N^2 2.004, 2.023 Å [25]. При цьому іон паладію формує плоскоквадратний координаційний вузол, два аніона хлору в якому координовані до металу в *цис*-положенні, що доповнює його плоско-квадратне оточення (схема 2). Окрім того, для комплексу 1 характерна наявність сильних внутрішньолігандних водневих зв'язків $\text{Cl}\cdots\text{HN}^3$, $\text{Cl}\cdots\text{HO}^1$, які стабілізують його молекулу та утворюють так звані псевдогетероцикли $\text{Cl}^1\text{-H-N}^3\text{-C-N}^2\text{-Pd}$ та $\text{Cl}^2\text{-H-O-N}^1\text{-Pd}$.

Покажемо для даного типу координації ліганда є положення N1s-лінії в спектрі РФС комплексу 1. Компоненти NH_2 -, $\text{C=N}_{\text{thiazole}}$ - та $\text{C=N}_{\text{imine}}$ -груп з $E_{\text{зв}} = 339.77$, 400.90 та 402.27 eV, у порівнянні з їх положенням в спектрі некоординованого *син*-ізомеру, зазнають зсуву відповідно на ΔE 0.06, 0.30 та 0.77 eV, що наочно вказує на координацію ліганда бідентатно через атоми азоту саме $\text{C=N}_{\text{thiazole}}$ - та $\text{C=N}_{\text{imine}}$ -груп (рис. 3.а). Положення максимуму $\text{Pd}3d_{5/2}$ лінії з $E_{\text{зв}} = 339.7$ eV характеризує двовалентний стан іона металу в комплексі. Розклад її на гаусіани показав наявність двох компонент з $E_{\text{зв}}$ 338.67 та 339.60 eV, що відповідають зв'язкам Pd-Cl і Pd-N (рис. 3.б).

При взаємодії *син*-АТГІОК з PdCl_2 у присутності сірчаної кислоти утворюється комплекс 2, в якому плоскоквадратний координаційний вузол паладію (II) сформований двома атомами азоту *син*-АТГІОК, атомами кисню сульфат-аніона та молекули води.

У реакції двократного надлишку *син*-АТГІОК з хлоридом паладію отримано комплекс 3, до складу якого входять дві молекули досліджуваного ліганда. Координаційний вузол іона Pd^{2+} у даному комплексі сформовано чотирма атомами азоту двох молекул ліганда. Особливість будови 3 полягає в тому, що він відноситься до

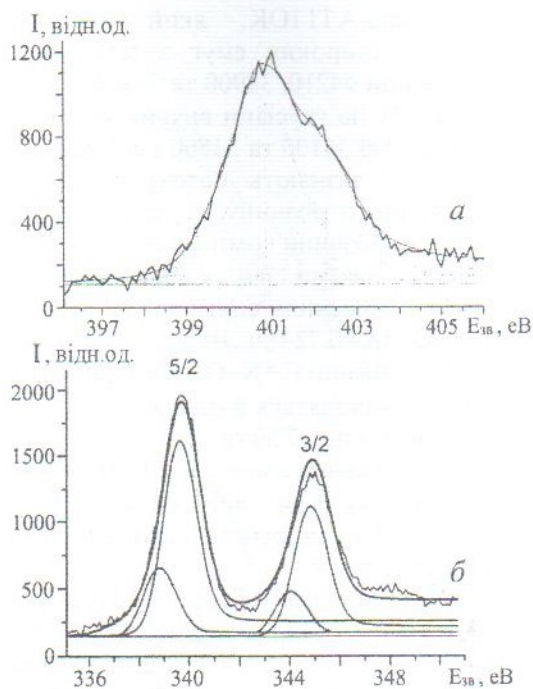


Рис. 3. Положення N1s- (а) та $\text{Pd}3d_{5/2}$ -ліній (б) у РФС комплексу 1.

комплексів катіонного типу, оскільки його внутрішня координаційна сфера, за рахунок утворення чотирьох донорно-акцепторних зв'язків іона металу з атомами азоту, має заряд $2+$, який компенсовано двома хлорид-аніонами, розташованими у зовнішній координаційній сфері, внаслідок чого даний комплекс у малих концентраціях розчинний у воді.

ЕСП водних розчинів комплексів 1–3 мають схожий характер та містять майже однаковий набір смуг поглинання — 44700, 39300, 36160 cm^{-1} , зумовлених переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ $\text{C=N}_{\text{thiazole}}$, $\text{C=N}_{\text{imine}}$, C=O . При цьому для них спостерігається гіпсхромне зміщення відносно некоординованого *син*-АТГІОК відповідно на $\Delta\nu +450$, 1000, 1160 cm^{-1} . Окрім того, в спектрах комплексів присутні смуги поглинання (СП), зумовлені переходами з переносом заряду з ліганда на метал (ППЗЛМ) при 28800 cm^{-1} та $d-d$ -переходами в іоні Pd^{2+} при 25800, 24400 та 22000 cm^{-1} . Розміщення СП $d-d$ -переходів характеризує плоско-квадратну будову координаційного поліедра в комплексах, однак різні значення їх частот зумовлені різним оточенням центрального іона металу. Смуги поглинання $d-d$ -переходів комплексу 1 мають найвищу частоту (25800 cm^{-1}), що може бути зумовлено розміщенням у вер-

шинах плоскочватратного поліедра, крім атомів азоту *син*-АТГІОК, ще й електронегативних аніонів хлору.

Оскільки ОН-група карбоксильного фрагмента не приймає участі у формуванні координаційного зв'язку, в ІЧ-спектрах комплексів 1, 3 смуга поглинання карбонільної групи зазнає незначного високочастотного зсуву на $\Delta\nu=2-6$ см^{-1} . Винятком є смуга валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ комплексу 2, яка зазнає зсуву у високочастотну область на 60 см^{-1} . Імовірно, це пов'язано зі зміною конформації карбоксильної групи, в результаті чого ОН приймає участь у формуванні водневого зв'язку та відповідного шестичленного псевдогетероциклу $\text{H}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}=\text{N}-\text{O}$ (схема 2). Ще однією відмінністю в ІЧ-спектрах комплексу 2, порівняно з 1 та 3, є наявність валентних коливань $\nu_3(\text{F}_2)\text{SO}_4^{2-}$ при $1135, 1097$ см^{-1} . Частота валентних коливань зв'язку $\text{N}-\text{O}$ гідроксиміногрупи, в порівнянні з некоординованим ізомером, у спектрах комплексів 1-3 збільшена на $\Delta\nu=25/30/40$ см^{-1} .

При взаємодії *син*-АТГІОК з хлоридом міді в розбавлених солянокислих водно-спиртових розчинах при співвідношенні компонентів 1:1 утворюється моноядерний комплекс 4, а при збільшенні концентрації реагентів — біядерний 5. Взаємодія двократного надлишку *син*-АТГІОК з хлоридом міді в аналогічних умовах приводить до утворення моноядерного комплексу 6, що містить дві молекули ліганду. Координація *син*-ізомера в сполуках міді 4 і 6 є аналогічною комплексам паладію 1 і 3. Збільшення концентрації вихідної солі міді в реакційному середовищі зумовлює утворення біядерного комплексу 5, в координації якого приймає участь і атом кисню депротонованої гідроксиміногрупи. В цьому випадку проявляється схильність сполук міді до полімеризації. В результаті утворення ковалентного $\text{Cu}-\text{O}$ та донорно-акцепторного $\text{Cu} \leftarrow \text{N}$ зв'язків оксимна група $\text{N}-\text{O}$ виступає в ролі містка між двома атомами міді, що зумовлює формування шестичленного металоциклу $\text{Cu}-\text{O}-\text{N}-\text{Cu}-\text{O}-\text{N}$. Плоскочватратний координаційний вузол міді доповнюють іони хлору вихідної солі металу.

У спектрах ЕСП комплексів 4, 5, аналогічно комплексам 1-3, СП переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ $\text{C}=\text{N}$ тіазольного ядра проявляється при 44720 см^{-1} . Однак, на відміну від 1-3, у комплексах 4, 5 СП

ППЗЛМ прописуються в більш високочастотній області при 30800 см^{-1} . СП $d-d$ -переходів в іонах міді проявляються при 21300 та 23700 см^{-1} . Як і в комплексах 1-3, карбоксильна група не приймає участі у формуванні координаційного зв'язку, тому в ІЧ-спектрах комплексів 4-6 смуга поглинання карбонільної групи зазнає незначного високочастотного зсуву на $\Delta\nu=2-6$ см^{-1} . Частота валентних коливань зв'язку $\text{N}-\text{O}$ гідроксиміногрупи збільшена на $\Delta\nu=40/91/40$ см^{-1} . Найбільшого високочастотного зсуву $\nu(\text{N}-\text{O})$ (на 91 см^{-1}) зазнає в біядерному комплексі 5, що зумовлено видовженням зв'язку внаслідок місткової координації одночасно двох атомів кисню та азоту до іонів металу (схема 2).

Для встановлення валентного стану іонів міді та їх координаційного оточення в досліджуваних сполуках вивчено положення $\text{Cu}2p_{3/2}$ лінії в РФС-спектрах комплексів 4-6 (рис. 4). Як виявилось, її максимум з E_{3B} $932.5/933/933$ eV від-

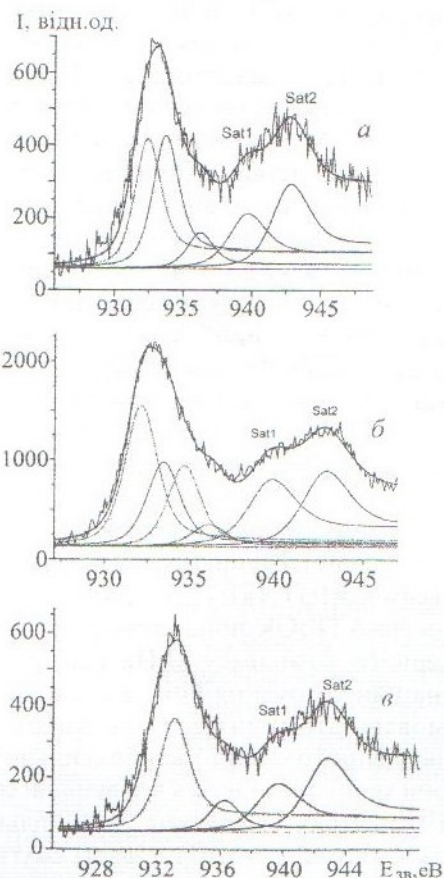


Рис. 4. Лінія $\text{Cu}2p_{3/2}$ у РФС-спектрах комплексів 4-6 (а-в).

повідляє двовалентному стану іонів міді. Розклад на гаусові компоненти показав їх різну кількість, що пов'язано з відмінним координаційним оточенням центрального іона металу в синтезованих комплексах. Присутність двох компонент у спектрі комплексу 4 з $E_{3\text{в}}$ 932.1, 933.4 eВ з майже однаковою інтенсивністю вказує на наявність зв'язків Cu–N, Cu–Cl. Піки з $E_{3\text{в}}$ 939.72 та 942.85 eВ є сателітами, характерними для парамагнітного стану іонів міді. Компоненти в спектрі комплексу 5 з $E_{3\text{в}}$ 932.1, 933.4, 934.65 eВ характеризують наявність у сполуці зв'язків Cu–N, Cu–Cl, Cu–O. На відміну від комплексів 4, 5, у спектрі комплексу 6 домінує одна компонента 933.1 eВ зв'язку Cu–N.

При збільшенні концентрації реагентів взаємодія міді (II) з *анти*-АТГІОК, як і з *син*-ізомером, приводить до утворення біядерного комплексу 7 (схема 3). При цьому реалізується триденатна координація ліганду через атоми азоту та кисню депротонованих карбоксильної та оксимної груп. Зв'язок N–O оксимної групи виступає в ролі містка між двома атомами міді, що зумовлює формування шестичленного металоциклу Cu–O–N–Cu–O–N. Інші вакантні координаційні місця в оточенні металу займають хлорид-аніони. Слід відзначити, що ацетат-аніони вихідної солі металу повністю заміщені в даному комплексі на молекули ліганду та іони хлору. При цьому, на відміну від *син*-ізомера, тіазольне ядро *анти*-АТГІОК не приймає участі в координації до центрального іона металу. В кислому середовищі відбувається протонування атома азоту тіазольного ядра, в результаті чого в молекулі комплексу утворюються водневі зв'язки, які забезпечують формування шестичленного псевдогетероциклу за участю тіазольного ядра та карбоксильної групи (схема 3) аналогічно комплексам Co(II) і Ni(II) [25]. Двократний надлишок *анти*-АТГІОК приводить до утворення моноядерного комплексу 8. На відміну від 7, координаційне оточення іона міді в комплексі 8 сформоване атомами азоту оксимної групи та кисню депротонованої карбоксильної групи. Аніони хлору знаходяться в зовнішній сфері.

В ІЧ-спектрах комплексів 7, 8 спільним є наявність у високочастотній області смуги поглинання, що відповідає валентним коливанням $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$ при 2706/2714 cm^{-1} . Відмінним є від-

сутність у даній області спектру комплексу 7 смуги поглинання $\nu(\text{OH})_{\text{C=N-OH}}$ гідроксиминої групи внаслідок її депротонування при утворенні ковалентного зв'язку з іоном Cu^{2+} . У спектрі комплексу 8 СП $\nu(\text{OH})_{\text{C=N-OH}}$ присутня при 3162 cm^{-1} . Окрім того, в ІЧ-спектрах комплексів 7, 8 відбувається пониження частоти валентних коливань зв'язків C=O та C=N_{imine} відповідно на $\Delta\nu=11/9$ та 26/15 cm^{-1} , а смуга поглинання $\nu(\text{N-O})$ у комплексах зазнає високочастотного зсуву на $\Delta\nu=91/39 \text{ cm}^{-1}$. У низькочастотній області ІЧ-спектрів даних сполук присутні малоінтенсивні смуги поглинання валентних коливань зв'язків Cu–O, Cu–N_{imine} при 505/504, 424/423 cm^{-1} та Cu–Cl — для 7 при 315 cm^{-1} .

Положення максимуму основної Cu $2p_{3/2}$ лінії з $E_{3\text{в}}=932.65/932.72 \text{ eВ}$ відповідає двовалентному стану іонів міді в досліджуваних сполуках 7, 8. Гаусові компоненти в спектрі комплексу 7 з $E_{3\text{в}}$ 932.0, 933.37, 934.5 eВ характеризують наявність зв'язків Cu–N, Cu–Cl, Cu–O аналогічно комплексу 5. Як і в комплексі 4, в РФС комплексу 8 домінують дві компоненти з $E_{3\text{в}}$ 932.5 і 933.31 eВ, що відповідають зв'язкам Cu–N, Cu–O.

В ЕСП комплексу 7 відбувається гіпсохромне зміщення СП електронних переходів $\pi \rightarrow \pi^*$ C=N_{thiazole}, C=N_{imine}, C=O на $\Delta\nu=+2700, +2300, +1000 \text{ cm}^{-1}$ до 47900, 42000, 35700 cm^{-1} . Гіпсохромного зміщення зазнають також і СП електронних переходів $n \rightarrow \pi^*$ C=O, які можна виявити тільки після розкладання ЕСП на гаусові компоненти. В спектрі комплексу 7 присутні ще і ППЗЛМ при 28900 cm^{-1} .

Реакція трихлоридів рутенію (III) та родію (III) з *анти*-АТГІОК при співвідношенні компонентів M:L=1:2 приводить до утворення октаедричних ізоструктурних сполук 9, 10 (схема 3) з координацією до центральних іонів двох молекул *анти*-АТГІОК атомами кисню депротонованої карбоксильної групи та азоту гідроксиминогрупи. Доповнюють октаедричний поліедр металів аніони хлору.

ІЧ-спектри даних комплексів є ідентичними. Високочастотна область їх містить смуги поглинання, обумовлені валентними коливаннями зв'язків NH_{NH2}, OH_{C=N-OH}, CH_{thiazole} при 3342/3341, 3154/3160, 2994/3005 та $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$ при 2714 cm^{-1} . Коливання зв'язків C=O та C=N зазнають незначного низькочастотного зсуву на $\Delta\nu$

14/15 та 23/20 cm^{-1} . В свою чергу, коливання зв'язку N—O в комплексах зазнає високочастотного зсуву на $\Delta\nu=54/50 \text{ cm}^{-1}$. Як і у всіх попередніх випадках, у низькочастотній області ІЧ-спектрів присутні смуги поглинання зв'язків M—O, M—N і M—Cl при 530/515, 404/410, 315/310 cm^{-1} .

Комплекси рутенію (III) та родію (III) з *син*-АТГІОК у твердому стані виділити не вдалось.

У результаті взаємодії *анти*-АТГІОК з хлоридом паладію у співвідношенні компонентів M:L=1:1 і 1:2 утворюються комплекси 11, 12 (схема 3). Координація ліганду в них відбувається аналогічно вищеописаним комплексам 9, 10. ІЧ-спектри даних сполук є подібними, за винятком наявності у низькочастотній області комплексу 11 СП валентних коливань зв'язку Pd—Cl при 320 cm^{-1} .

ЕСП водних розчинів комплексів 11, 12 схожі між собою, що вказує на однаковий тип координації в них *анти*-АТГІОК до центрального іона металу та містять смуги з максимумами поглинання при 42800/44500, 35700 cm^{-1} , які відповідають переходам $\pi \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{N}_{\text{thiazole}}$, $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ та $\text{C}=\text{O}$ -груп. Крім того, в спектрах присутні ППЗ-ЛМ при 28720 cm^{-1} та *d-d*-переходи при 23300/24700 cm^{-1} .

У спектрах ЯМР ^1H комплексів 11, 12, на відміну від комплексів 1–3, сигнали протонів СН тіазольного кільця та NH_2 -групи зазнають незначного слабопольного зсуву на $\Delta\delta+(0.11/0.01)$ та $+(0.12/0.23)$ м.ч., що вказує на відсутність координаційного зв'язку атома азоту тіазольного ядра з іоном металу. Ще однією відмінністю ЯМР ^1H спектрів комплексів 1–3 та 11, 12 є присутність уширеного синглету при 8.17 та 8.25 м.ч., який, вірогідно, відповідає протонуваному атому азоту NH^+ тіазольного фрагмента. Наявність його також підтверджують дані ІЧ-спектрів цих сполук та РСА комплексів кобальту і нікелю [25] з аналогічною координацією *анти*-АТГІОК. Одночасно з цим сигнали протонів оксимної групи $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$, аналогічно спектрам ЯМР ^1H комплексів 1–3, зазнають значного зсуву в сильне поле на $\Delta\delta=3.66/3.66$ м.ч., що зумовлено формуванням зв'язку іміногрупи з центральним іоном металу.

Положення максимуму основної $\text{Pd}3d_{5/2}$ -лінії в сполуках 11, 12 з $E_{\text{зв}}=340.0/340.1$ еВ відповідає двовалентному стану іонів паладію. Компоненти в спектрі комплексу 11 з $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2}$ 338.45,

339.60, 340.24 еВ вказують на утворення зв'язків Pd—Cl, Pd—N, Pd—O. При цьому компонента з $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2}$ 338.45 еВ є домінуючою. На відміну від 11, у комплексі 12 переважаючими є компоненти з $E_{\text{зв}} \text{Pd}3d_{5/2}$ 339.65, 340.32 еВ, характерні для зв'язків Pd—N, Pd—O (рис. 5, б). Компоненти NH_2^+ , $\text{C}=\text{N}_{\text{thiazole}}$ та $\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$ груп з $E_{\text{зв}}$ 400.11, 401.22 та 402.47 еВ, в порівнянні з їх положенням у спектрі некоординованого *анти*-АТГІОК, зазнають зсуву відповідно на ΔE 0.01, 0.27 та 0.76 еВ. На відміну від 1, у комплексі 12 зростання $E_{\text{зв}}$ компоненти $\text{C}=\text{N}_{\text{thiazole}}$ пов'язано з протонуванням атома азоту тіазольного ядра (рис. 5, а).

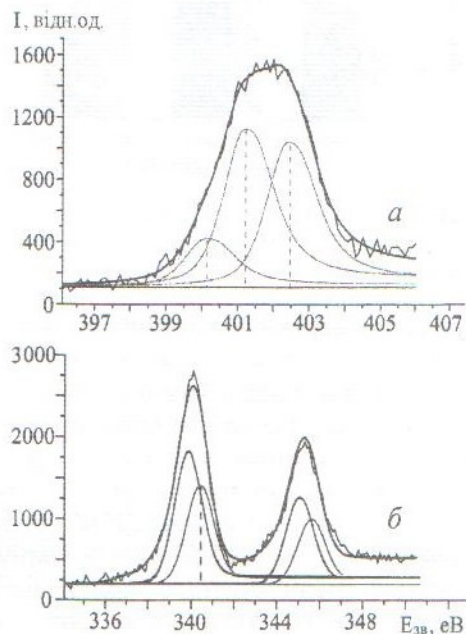


Рис. 5. Положення N1s- (а) та $\text{Pd}3d_{5/2}$ - (б) ліній в РФС комплексу 12.

При дослідженні фізіологічної активності *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК встановлено, що вони виявляють різноспрямований вплив на ендотеліальні клітини. *Син*-ізомер проявляє мітогенну активність, стимулюючи проліферацію клітин на $23.7 \pm 7.2\%$ у діапазоні концентрацій $8 \cdot 10^{-6}$ — $1.25 \cdot 10^{-4}$ М. Натомість, *анти*-ізомер пригнічує проліферацію ендотеліальних клітин у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій [25].

Щодо пухлинних клітин лінії Hela (трансформовані клітини епітеліального походження), був виявлений цитотоксичний вплив обох ізомерів (рис. 6, а). Згідно з наведеними на рисунку

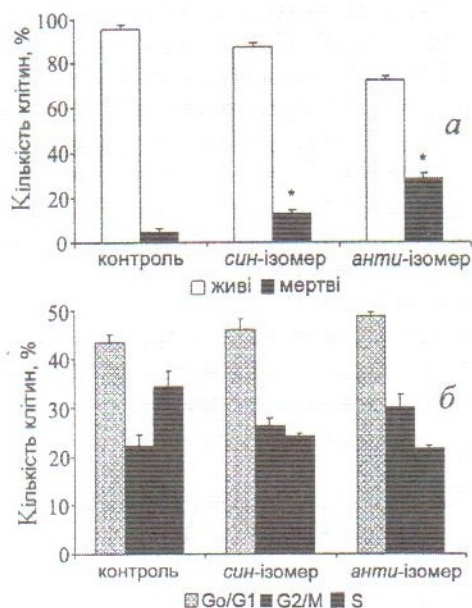


Рис. 6. Вплив син-АТГІОК та анти-АТГІОК на показник виживаності (а) та параметри клітинного циклу (б) клітин Hela.

даними, вміст мертвих клітин під впливом син-АТГІОК зріс у 2.5 рази, а під впливом анти-АТГІОК — більше ніж у 6 разів ($p < 0.01$), порівняно з контролем. Також для обох сполук зафіксовано незначну цитостатичну дію (рис. 6, б). Так, у контролі вміст клітин G0/G1 становив $43.45 \pm 1.6\%$, під дією син-АТГІОК — $46.02 \pm 2.1\%$, анти-АТГІОК — $48.59 \pm 0.9\%$. Окрім того, під впливом досліджуваних сполук відбувається перерозподіл клітин у проліферативному пулі. Якщо в контролі популяція клітин S-фази становила $34.26 \pm 3.3\%$, то син-АТГІОК приводив до зменшення цього показника в 1.4 рази ($p < 0.01$); а анти-АТГІОК — відповідно в 1.6 рази ($p < 0.01$).

Важливо зазначити і проапоптотичну дію обох досліджуваних сполук на пухлинні клітини (рис. 7, а). За даними цитофлуориметричного аналізу виявлено, що син-АТГІОК збільшує популяцію клітин проліферативного пулу (G2/M+S) в 1.8 рази ($p > 0.05$) у порівнянні з контролем та анти-АТГІОК.

При дослідженні впливу комплексів 8 і 12 на ендотеліальні клітини в порівнянні з анти-АТГІОК було виявлено незначну стимуляцію проліферації під дією комплексу 8, на відміну від

12, що опосередковувалося 1.5-кратним зростанням відсотку клітин в G2/M-фазі. Разом з тим для обох комплексів перерозподіл клітин в G2/M та S-фазах, по відношенню до контролю, був подібним (34.91 ± 0.65 та $31.34 \pm 2.13\%$), що проявлялося у зменшенні відсотку клітин субпопуляції G2/M та збільшенні відсотку клітин у S-фазі. Рівень апоптотичних клітин при дії 12 не відрізнявся від контрольного показника, тоді як інкубація клітин із комплексом 8 приводила до зменшення вмісту апоптотичних клітин. Водночас при підрахунку клітин з трипановим синім та в МТТ-тесті для обох комплексів виявлено цитотоксичний вплив ($IC_{50} = 1.33 \cdot 10^{-4}$ М для 8 та $2.5 \cdot 10^{-5}$ М для 12).

Як зазначалось вище, при додаванні син-АТГІОК у середовище інкубації ендотеліальних клітин виявлено її мітогенний вплив, однак комплекси металів з даним ізомером проявляють протилежний ефект: 1 — не впливає на вміст клітин в G0/G1-фазі відносно контролю, однак перерозподіл їх в G2/M- та S-фазах є найбільш вираженим по відношенню як до контролю, так і до вихідного ізомера. Популяція клітин в S-фазі майже в 10 разів перевищує таку в контролі та в 1.2 рази — порівняно з син-АТГІОК. Подібну

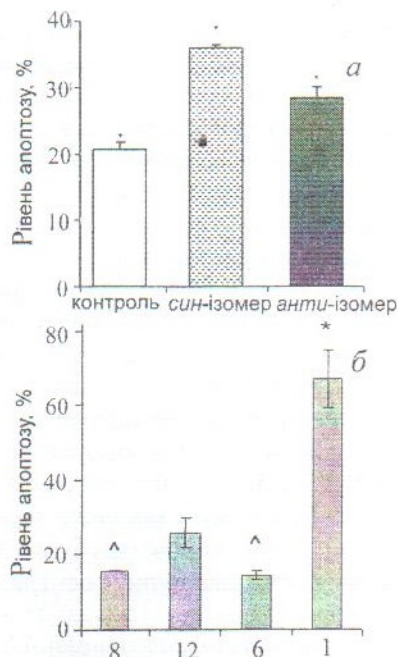


Рис. 7. Рівень апоптотичних клітин під дією син-АТГІОК, анти-АТГІОК (а) та комплексів 1, 6, 8, 12 (б).

дію можуть спричинити сполуки, які модифікують активність білка p53, що викликає "арешт" переходу клітин в G2-фазу та ініціює їх апоптоз, про що свідчать дані рівня апоптотичних клітин під впливом комплексу 1: рівень апоптозу в клітинах, культивованих разом з 1, втричі більший, ніж в контролі та майже в 10 разів більший порівняно з впливом *син*-АТГІОК (рис. 7,б). Комплекс 6 проявляє незначний цитостатичний вплив, порівняно з контролем і комплексом 1, та в 1.8 рази ($p > 0.01$) — порівняно з *син*-АТГІОК.

Таким чином, у результаті проведеного дослідження встановлено протипухлинну дію синтезованих сполук на малігнізовані клітини.

Спектри ЯМР ^1H записано на спектрометрах Varian VXR-300 (300 МГц) та Bruker Avance DRX-500 (500.00 МГц) у ДМСО- d_6 із стандартом ТМС. ІЧ-спектри — на спектрометрі Specord M80 у діапазоні частот 4000—200 cm^{-1} у таблетках KBr. Електронні спектри поглинання — на спектрофотометрі Specord M40 (в діапазоні 50000—11000 cm^{-1}).

Синтез вихідних *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК здійснювали за методиками [23, 24].

$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{син-АТГІОК})\text{Cl}_2]$ (1) синтезували згідно з методом [25]. Вихід 55 %. $T_{\text{розкл}} = 250^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: C 16.29; H 1.45; Cl 19.15; N 11.39; S 8.68. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$. Розраховано, %: C 16.48; H 1.38; Cl 19.45; N 11.53; S 8.80.

Спектр ЯМР ^1H , δ , млн^{-1} : 7.36 с (1H, $\text{CH}_{\text{thiazolyl}}$); 8.64 уш.с (2H, NH_2); 9.28 уш. м (2H, OH, COOH). Спектр ІЧ, ν , см^{-1} : 3620 $\nu(\text{OH})$; 3389 $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$; 3200 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3149 $\nu(\text{OH})_{\text{C=N-OH}}$; 2980 $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$; / 1667 $\nu(\text{C=O})$; 1628 $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$; 1540 $\nu(\text{C=N})_{\text{thiazole}}$; 1435 $\nu(\text{CH-S})_{\text{thiazole}}$; 1330 $\nu(\text{C=C})_{\text{thiazole}}$; 1255, 1212 $\nu(\text{C-N})$; 1177 $\delta(\text{NH})$; 1050 $\nu(\text{N-O})$; 946; 845, 807, 747 $\delta(\text{NH})$; 395 $\nu(\text{Pd-N})$; 310 $\nu(\text{Pd-Cl})$.

$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{син-АТГІОК})(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]$ (2). У круглодонній колбі місткістю 50 мл наважку хлориду паладію (0.0887 г PdCl_2 , 0.5 ммоль) розчиняли при нагріванні до 30—40 $^\circ\text{C}$ в 3 мл 2 н. HCl. До отриманого розчину при нагріванні та перемішуванні додавали 15 мл етанолу та розчин *син*-АТГІОК (0.0936 г, 0.5 ммоль) у 9 мл 2 М H_2SO_4 . З прозорої гарячої реакційної суміші почав виділятися жовто-оранжевий осад. Суспензію кип'ятили на водяній бані зі зворотним холодильником протягом 30 хв. Після охолодження осад відфільтровували, промивали ета-

нолом, діетиловим етером і висушували в вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.17 г (85 %). $T_{\text{розкл}} \geq 250^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: C 14.65; H 1.85; N 10.22; S 15.68. $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_8\text{PdS}_2$. Розраховано, %: C 14.73; H 1.73; N 10.31; S 15.73.

Спектр ЯМР ^1H , δ , млн^{-1} : 7.42 с (1H, $\text{CH}_{\text{thiazolyl}}$); 8.68 уш. с (2H, NH_2); 9.39 уш. с (2H, OH, COOH). Спектр ІЧ, ν , см^{-1} : 3620 $\nu(\text{OH})$; 3380 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$; 3275, 3200 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3135 $\nu(\text{OH})_{\text{C=N-OH}}$; 3000 $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$; 2780 $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$ / 1725 $\nu(\text{C=O})$; 1610 $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$; 1525 $\nu(\text{C=N})_{\text{thiazole}}$; 1420 $\nu(\text{CH-S})_{\text{thiazole}}$; 1375 $\nu(\text{C=C})_{\text{thiazole}}$; 1318, 1250 $\nu(\text{C-N})$; 1190 $\delta(\text{NH})$; 1135, 1097 $\nu_3(\text{F}_2)\text{SO}_4^{2-}$; 1060 $\nu(\text{N-O})$; 1004, 883; 832, 788, 760, 728 $\delta(\text{NH})$; 595 $\nu_4(\text{F}_2)\text{SO}_4^{2-}$; 516 $\nu(\text{Pd-O})$, 445 $\nu(\text{Pd-N})$.

$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{син-АТГІОК})_2\text{Cl}_2]$ (3). У круглодонній колбі місткістю 50 мл наважку хлориду паладію (0.0355 г PdCl_2 , 0.2 ммоль) розчиняли при нагріванні до 30—40 $^\circ\text{C}$ у 4 мл 4 н. HCl. До отриманого розчину при нагріванні та перемішуванні додавали розчин *син*-АТГІОК (0.0748 г, 0.4 ммоль) у 5 мл 4 н. HCl та 5 мл етанолу. Реакційну суміш кип'ятили на водяній бані зі зворотним холодильником протягом 75 хв. Через 10 хв почав виділятися осад помаранчевого кольору. Після охолодження осад відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і висушували в вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.13 г (70 %). $T_{\text{розкл}} \geq 270^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: C 21.50; H 1.91; Cl 12.72; S 11.50. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{PdS}_2$. Розраховано, %: C 21.77; H 1.83; Cl 12.85; S 11.62.

Спектр ЯМР ^1H , δ , млн^{-1} : 7.33 с (1H, $\text{CH}_{\text{thiazolyl}}$); 8.62 уш. с (2H, NH_2); 9.26 уш. с (2H, OH, COOH). Спектр ІЧ, ν , см^{-1} : 3620 $\nu(\text{OH})$; 3392 $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$; 3205 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3150 $\nu(\text{OH})_{\text{C=N-OH}}$; 2985 $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$; / 1669 $\nu(\text{C=O})$; 1629 $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$; 1541 $\nu(\text{C=N})_{\text{thiazole}}$; 1435 $\nu(\text{CH-S})_{\text{thiazole}}$; 1334 $\nu(\text{C=C})_{\text{thiazole}}$; 1212 $\nu(\text{C-N})$; 1183, $\delta(\text{NH})$; 1115 $\nu(\text{N-O})$; 936; 899, 846, 803, 746 $\delta(\text{NH})$; 395 $\nu(\text{Pd-N})$.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{син-АТГІОК})\text{Cl}_2]$ (4). У круглодонній колбі місткістю 50 мл розчиняли наважку хлориду міді (0.0428 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.25 ммоль) у суміші 20 мл етанолу та 5 мл 2 н. HCl. До отриманого зеленого розчину додавали наважку *син*-АТГІОК (0.0468 г, 0.25 ммоль). Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником при постійному перемішуванні та нагріванні на водяній бані впродовж 90 хв. Після охолодження з

прозорого розчину почав виділятися аморфний осад зеленого кольору, який відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і висушували в вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.072 г (90 %). $T_{\text{розкл}} \geq 250^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: С 18.75; Н 1.76; Cl 21.83; N 13.18; S 10.12. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_2\text{CuN}_3\text{O}_3\text{S}$. Розраховано, %: С 18.67; Н 1.57; Cl 22.05; N 13.06; S 9.97.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3600 $\nu(\text{OH})$; 3342 $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$; 3226 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3170 $\nu(\text{OH})_{\text{C=N-OH}}$; 3070 $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$; / 1667 $\nu(\text{C=O})$; 1630 $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$; 1555 $\nu(\text{C=N})_{\text{thiazole}}$; 1435 $\nu(\text{CH-S})_{\text{thiazole}}$; 1365, 1326 $\nu(\text{C=C})_{\text{thiazole}}$; 1195 $\nu(\text{C-N})$; 1065 $\nu(\text{N-O})$; 974; 911, 871, 818, 791, 743 $\delta(\text{NH})$; 405 $\nu(\text{Cu-N})$; 315 $\nu(\text{Cu-Cl})$.

$[\text{Cu}_2(\text{Hsin-ATGIOK})_2\text{Cl}_2]$ (5). У круглодонній колбі місткістю 100 мл наважку хлориду міді (0.171 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1 ммоль) розчиняли при температурі 40–50 $^\circ\text{C}$ в 25 мл етанолу. До отриманого зеленого розчину додавали розчин син-АТГІОК (0.1872 г, 1 ммоль) у суміші 10 мл 4 н. HCl та 20 мл етанолу. Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником при постійному перемішуванні та нагріванні на водяній бані впродовж 90 хв. Після охолодження з прозорого розчину почав виділятися аморфний осад зеленого кольору, який відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і висушували в вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.26 г (90 %). $T_{\text{розкл}} \geq 270^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: С 21.21; Н 1.88; Cl 12.15; N 14.83; S 11.05. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$. Розраховано, %: С 21.06; Н 1.41; Cl 12.43; N 14.74; S 11.24.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3600 $\nu(\text{OH})$; 3348 $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$; 3285 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3070 $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$; / 1671 $\nu(\text{C=O})$; 1630 $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$; 1557 $\nu(\text{C=N})_{\text{thiazole}}$; 1445 $\nu(\text{CH-S})_{\text{thiazole}}$; 1365, 1326 $\nu(\text{C=C})_{\text{thiazole}}$; 1200 $\nu(\text{C-N})$; 1063 $\nu(\text{N-O})$; 968; 925; 872, 835, 793 $\delta(\text{NH})$; 506 $\nu(\text{Cu-O})$; 445 $\nu(\text{Cu-N})$; 311 $\nu(\text{Cu-Cl})$.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{sin-ATGIOK})_2\text{Cl}_2]$ (6) Синтезували за методом [25]. Вихід 90 %. $T_{\text{розкл}} \geq 260^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: С 23.45; Н 2.15; Cl 13.75; N 16.45; S 12.43. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_6\text{S}_2$. Розраховано, %: С 23.61; Н 1.98; Cl 13.94; N 16.52; S 12.60.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3600 $\nu(\text{OH})$; 3321 $\nu(\text{OH})_{\text{COOH}}$; 3235 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3070 $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$; / 1671 $\nu(\text{C=O})$; 1625 $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$; 1553 $\nu(\text{C=N})_{\text{thiazole}}$; 1440 $\nu(\text{CH-S})_{\text{thiazole}}$; 1371, 1326 $\nu(\text{C=C})_{\text{thiazole}}$; 1200 $\nu(\text{C-N})$; 1065 $\nu(\text{N-O})$; 975; 915; 871, 793 $\delta(\text{NH})$; 404 $\nu(\text{Cu-N})$.

$[\text{Cu}_2(\text{Nanti-ATGIOK})_2\text{Cl}_2]$ (7). У кругло-

донній колбі місткістю 100 мл наважку ацетату міді (0.0998 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.5 ммоль) розчиняли в 25 мл етанолу при нагріванні до 50–60 $^\circ\text{C}$. До отриманого розчину при постійному перемішуванні та нагріванні додавали гарячий розчин (0.0936 г, 0.5 ммоль) анти-АТГІОК у 3 мл 2 н. HCl та 22 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Реакційну суміш темно-зеленого кольору нагрівали на водяній бані зі зворотним холодильником при температурі 50–60 $^\circ\text{C}$ впродовж 20 хв. Після охолодження утворився аморфний осад темно-зеленого кольору, який відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.12 г (85 %). $T_{\text{розкл}} \geq 260^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: С 21.12; Н 1.58; Cl 12.15; N 14.82; S 11.22. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$. Розраховано, %: С 21.06; Н 1.41; Cl 12.43; N 14.74; S 11.24.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3620 $\nu(\text{OH})$; 3280 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3080 $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$; 2706 $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$; 1643 $\nu(\text{C=O})$; 1609 $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$; 1553 $\nu(\text{C=N})_{\text{thiazole}}$; $\delta(\text{NH})$; 1360 $\nu(\text{C=C})_{\text{thiazole}}$; 1297 $\nu(\text{C-N})$; 1112 $\nu(\text{N-O})$; 974 $\delta(\text{C-H})$; 854 $\nu(\text{C-C})$; 799 $\nu(\text{C=N-O})$; 675 $\delta(\text{C=N-O})$; 505 $\nu(\text{Cu-O})$; 424 $\nu(\text{Cu-N})$; 315 $\nu(\text{Cu-Cl})$.

$[\text{Cu}(\text{анти-АТГІОК})_2\text{Cl}_2]$ (8). Синтезували за методом [25]. Вихід 45 %. $T_{\text{розкл}} \geq 240^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: С 23.52; Н 2.05; Cl 14.06; N 16.48; S 12.69. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_6\text{S}_2$. Розраховано, %: С 23.61; Н 1.98; Cl 13.94; N 16.52; S 12.60.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3620 внутрішньомолекулярний водневий зв'язок; 3346 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3153 $\nu(\text{OH})_{\text{C=N-OH}}$; 3020 $\nu(\text{C-H})_{\text{thiazole}}$; 2680 $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$; 1651 $\nu(\text{C=O})$; 1610 $\nu(\text{C=N})_{\text{imine}}$; 1545 $\nu(\text{C=N})_{\text{thiazole}}$; 1400 $\nu(\text{CH-S})_{\text{thiazole}}$; 1358 $\nu(\text{C=C})_{\text{thiazole}}$; 1292, 1208 $\nu(\text{C-N})$; 1071 $\nu(\text{N-O})$; 980, 815 $\nu(\text{C-C})$; 787 $\delta(\text{C-H})$; 515 $\nu(\text{Cu-O})$; 410 $\nu(\text{Cu-N})$.

$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{анти-АТГІОК})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (9). У круглодонній колбі місткістю 50 мл наважку хлориду рутенію (0.0451 г $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.2 ммоль) розчиняли при перемішуванні та нагріванні до 30–40 $^\circ\text{C}$ у суміші 2 мл 2 н. HCl і 5 мл етанолу. В 2 мл 2 н. HCl та 10 мл етанолу при температурі 40–50 $^\circ\text{C}$ розчиняли анти-АТГІОК (0.0750 г, 0.4 ммоль) і отриманий розчин добавляли по краплях при перемішуванні до розчину солі рутенію. Реакційна суміш набувала червоно-коричневого кольору. Нагрівання продовжували на водяній бані (70–75 $^\circ\text{C}$) зі зворотним холодильником упродовж 45 хв. Після охолодження утворився темно-коричневий осад, який відфіль-

трували, промивали етанолом, діетиловим етером і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.067 г (58 %). $T_{\text{розкл}} \geq 265^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: C 20.81; H 1.95; Cl 18.08; N 14.29; S 10.92. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_6\text{RuS}_2$. Розраховано, %: C 20.64; H 1.73; Cl 18.28; N 14.45; S 11.02.

Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3620, 3346 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3153 $\nu(\text{OH})_{\text{C}=\text{N}-\text{OH}}$; 3020 $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{thiazole}}$; 2690 $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$ / 1640 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1610 $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imine}}$; 1545 $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{thiazole}}$; 1400 $\nu(\text{CH}-\text{S})_{\text{thiazole}}$; 1358 $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{thiazole}}$; 1292, 1208 $\nu(\text{C}-\text{N})$; 1071 $\nu(\text{N}-\text{O})$; 980, 815 $\nu(\text{C}-\text{C})$; 787 $\delta(\text{C}-\text{H})$; 515 $\nu(\text{Ru}-\text{O})$; 410 $\nu(\text{Ru}-\text{N})$; 310 $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$.

$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{анти-АТГІОК})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (10). Синтезували із $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ аналогічно комплексу 9. Вихід 65 %. $T_{\text{розкл}} \geq 280^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: C 20.49; H 1.87; Cl 18.08; N 14.29; S 11.07. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_6\text{RhS}_2$. Розраховано, %: C 20.58; H 1.73; Cl 18.22; N 14.40; S 10.99.

$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{анти-АТГІОК})\text{Cl}_2]$ (11). У круглодонній колбі місткістю 50 мл наважку хлориду паладію (0.0444 г PdCl_2 , 0.25 ммоль) розчиняли при температурі 40–50 $^\circ\text{C}$ та перемішуванні в 8 мл 2 н. HCl . До світло-коричневого прозорого розчину додавали 10 мл етанолу, після чого при перемішуванні і нагріванні (40–50 $^\circ\text{C}$) приливали по краплях гарячий розчин (0.0468 г, 0.25 ммоль) *анти*-АТГІОК в 2 мл 2 н. HCl та 10 мл етанолу. Реакційну суміш нагрівали протягом 50 хв. Після охолодження утворився темно-жовтий осад, який відфільтровували, промивали етанолом, діетиловим етером і висушували у вакуум-ексикаторі над CaCl_2 . Вихід 0.068 г (75 %). $T_{\text{розкл}} \geq 275^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: C 16.85; H 1.75; Cl 19.15; N 11.67; S 8.91. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{PdS}$. Розраховано, %: C 16.48; H 1.38; Cl 19.45; N 11.53; S 8.80.

Спектр ЯМР ^1H , δ , млн^{-1} : 7.42 уш. с (2H, NH_2); 7.67 с (1H, $\text{CH}_{\text{thiazolyl}}$); 8.17 уш. с (1H, NH^+); 9.25 уш. с (1H, OH). Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3620, 3347 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3157 $\nu(\text{OH})_{\text{C}=\text{N}-\text{OH}}$; 3040 $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{thiazole}}$; 2714 $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$ / 1640 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1612 $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imine}}$; 1540 $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{thiazole}}$; 1404 $\nu(\text{CH}-\text{S})_{\text{thiazole}}$; 1355 $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{thiazole}}$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$; 1292, 1207 $\nu(\text{C}-\text{N})$; 1071 $\nu(\text{N}-\text{O})$; 980, $\nu(\text{C}-\text{C})$; 805 $\delta(\text{C}-\text{H})$; 498 $\nu(\text{Pd}-\text{O})$; 425 $\nu(\text{Pd}-\text{N})$; 320 $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$.

$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{анти-АТГІОК})_2\text{Cl}_2]$ (12). Синтезували за методом [25]. Вихід 88 %. $T_{\text{розкл}} \geq 283^\circ\text{C}$.

Знайдено, %: C 21.95; H 1.88; Cl 12.05; N 15.11; S 11.23. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{PdS}_2$. Розраховано, %: C 21.77; H 1.83; Cl 12.85; N 15.23; S 11.62.

Спектр ЯМР ^1H , δ , млн^{-1} : 7.42 уш. с (2H, NH_2); 7.67 с (1H, $\text{CH}_{\text{thiazolyl}}$); 8.17 уш. с (1H, NH^+); 9.25 уш. с (1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , млн^{-1} : 116.05 C(5); 140.32 C(3); 142.41 C(1); 160.17 C(2); 172.62 C(4). Спектр ІЧ, ν , cm^{-1} : 3342 $\nu(\text{NH})_{\text{NH}_2}$; 3154 $\nu(\text{OH})_{\text{C}=\text{N}-\text{OH}}$; 2994 $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{thiazole}}$; 2690 $\nu(\text{NH}^+)_{\text{thiazole}}$; 1645 $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1615 $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imine}}$; 1580 $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{thiazole}}$; 1404 $\nu(\text{CH}-\text{S})_{\text{thiazole}}$; 1355 $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{thiazole}}$; 1193 $\nu(\text{C}-\text{N})$; 1075 $\nu(\text{N}-\text{O})$; 823 $\nu(\text{C}-\text{C})$, 788 $\delta(\text{C}-\text{H})$, 530 $\nu(\text{Pd}-\text{O})$, 404 $\nu(\text{Pd}-\text{N})$.

Визначення цитотоксичного/цитостатичного впливу *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК по відношенню до пухлинних клітин лінії Hela проводили за наступними параметрами: виживаність, апоптичний індекс, параметри клітинного циклу. Виживаність клітинної культури встановлювали за рутинним підрахунком в камері Горяєва за співвідношенням живих та мертвих клітин, останні зафарбовували трипановим синім. Апоптичний індекс та параметри клітинного циклу при дії *син*-АТГІОК та *анти*-АТГІОК оцінювали, як описано раніше [25] загальноприйнятим цитофлуориметричним аналізом [34].

РЕЗЮМЕ. Исследованы реакции комплексообразования *син*- и *анти*-изомеров 2-(2-аминотиазол-4-ил)-2-гидроксииминоуксусных кислот с ионами ряда переходных металлов. Разработаны методики синтеза и получены в твердом состоянии 12 новых комплексных соединений Cu(II) , Ru(III) , Rh(III) и Pd(II) в соотношении компонентов M:L 1:1 и 1:2. Определено, что *син*-изомер координируется к ионам металлов бидентатноциклически через атомы азота тиазольного ядра и оксимной группы. В комплексах с участием *анти*-изомера координация осуществляется через атом кислорода депротонированной карбоксильной группы и атом азота гидроксиминогруппы, при этом тиазольное ядро не участвует в комплексообразовании. Биологический скрининг выявил антипролиферативное действие комплексов 1, 6, 8 и 12 на эндотелиальные клетки. Установлено, что активность комплексов на основе *син*-изомера превосходит активность аналогичных комплексов с *анти*-изомером.

SUMMARY. It was investigated the complexation reactions of *syn*- and *anti*-isomers of 2-(2-aminothiazole-4-yl)-2-hydroxyiminoacetic acid with a number of transition metal ions. Synthesis methodology have been developed and 12 new Cu(II) , Ru(III) , Rh(III) and Pd(II) complex compounds was obtained. It was established that the *syn*-isomer is co-ordinated to the metal ions in by nitrogen atoms of the thiazole nucleus and the oxime group.

In complexes involving *anti*-isomer coordination occurs by the oxygen atom of the deprotonated carboxyl group and nitrogen atom of hydroxyimino group, while the thiazole nucleus is not involved in complexation. Biological screening revealed the antiproliferative effect of complexes 1, 6, 8 and 12 on endothelial cells. It was found that the activity of the complexes based on *syn*-isomer exceeds the activity of similar complexes with *anti*-isomer.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chakravorty A. // *Coord. Chem. Rev.* -1974. -13, № 1. -P. 1—46.
2. Keeney M.E., Asare O. // *Ibid.* -1984. -59. -P. 141—201.
3. Tasker P.A., Plieger P.G., West L.C. // *Comprehensive Coord. Chem.* II. -2004. -9. -P. 759—808.
4. Dodoff N.I., Kubiak M., Kuduk-Jaworska J. et al. // *Chemija.* -2009. -20, № 4. -P. 208—217.
5. Eio H. // *Chemotherapy.* -2004. -50, № 5. -P. 229—233.
6. Scaffidi-Domianello Yu.Yu., Legin A.A., Jakupc M.A. et al. // *Inorg. Chem.* -2011. -50, № 21. -P. 10673—10681.
7. Donde K.J., Patil V.R. // *J. Pharm. Res.* -2011. -4, № 1. -P. 206—209.
8. Kuwar A.S., Shimpi S.R., Mahulikar P.P., Bendre R.S. // *J. Sci. Ind. Res.* -2006. -65, № 8. -P. 665—669.
9. Georgieva I., Trendafilova N., Bauer G. // *Spectrochim. Acta. Pt A.* -2006. -63, № 2. -P. 403—415.
10. Malek K., Vala M., Swiatek-Kozłowska J., Proniewicz L.M. // *New J. Chem.* -2004. -28, № 4. -P. 477—483.
11. Onindo C.O., Sliva T.Yu., Kowalik-Jankowska T. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* -1995. - № 23. -P. 3911—3915.
12. Botta C.B., Cabri W., Cini E. et al. // *J. Med. Chem.* -2011. -54, № 7. -P. 2165—2182.
13. Lin X., David C.A., Donnelly J.B. et al. // *PNAS.* -2008. -105, № 1. -P. 174—179.
14. Li Y., Liu J., Zhang H. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -2006. -16, № 8. -P. 2278—2282.
15. González M., Rodríguez Z., Tolón B. et al. // *Il Farmaco.* -2003. -58, № 6. -P. 409—418.

16. Lee H.-W., Kang T.W., Cha K.H. et al. // *Syn. Commun.* -1998. -28, № 1. -P. 35—44.
17. Negi S., Yamanaka M., Sugiyama I. et al. // *J. Antibiot.(Tokyo).* -1994. -47, № 12. -P. 1507—1525.
18. Hemalatha K., Agarwal N., Buchappa G. // *Int. J. Pharm. Sci. Res.* -2013. -4, № 2. -P. 829—835.
19. Sullivan J.D., Giles R.L., Looper R.E. // *Current Bioactive Comp.* -2009. -5, № 1. -P. 39—78.
20. Warad I., Eftaiha A.F., Al-Nuri M.A. et al. // *J. Mater. Environ. Sci.* -2013. -4, № 4. -P. 542—557.
21. Santini C., Pellei M., Gandin V. et al. // *Chem. Rev.* -2014. -114, № 1. -P. 815—862.
22. Katsaros N., Anagnostopoulou A. // *Critic. Rev. in Oncology/Hematology.* -2002. -42, № 3. -P. 297—308.
23. Pat. US 4503234 A. -Publ. 5.03.1985.
24. Hardy K.D., Harrington F.P., Stachulski A.V. // *J. Chem. Soc., Perkin Tr. 1.* -1984. -№ 6. -P. 1227—1235.
25. Orysyk S.I., Zhobol O.O., Bon V.V. et al. // *Polyhedron.* -2015. -85. -P. 208—220.
26. Georgieva I., Trendafilova N., Bauer G. // *Spectrochim. Acta. Pt A.* -2006. -63, № 2. -P. 403—415.
27. Mokhir A.A., Gumienna-Konticka E., Swiatek-Kozłowska J. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* -2002. -329, № 1. -P. 113—121.
28. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. -М.: Высш. шк., 1971. -С. 61—95.
29. Нефедов В.И. // *Координац. химия.* -1975. -1, № 3. -С. 291—318.
30. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
31. Орісик С.І. // *Укр. хим. журн.* -2008. -72, № 10. -С. 65—77.
32. Орысык С.И., Рыбачук Л. Н., Пехньо В.И. и др. // *Журн. неорган. химии.* -2010. -55, № 7. -С. 1145—1152.
33. Бородин Г.С., Бородин И.Г., Ураев А.И. и др. // *Рос. хим. журн. (Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* -2004. -58, № 1. С. 117—124.
34. Nicoletti I., Migliorati G., Pagliacci M.C. et al. // *J. Immunol. Methods.* -1991. -139, № 2. -P. 271—279.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ
Інститут органічної хімії НАН України, Київ
Навчально-науковий центр "Інститут біології"
Київського національного університету
ім. Тараса Шевченка
Інститут металознавства ім. Г.В.Курдюмова, Київ

Надійшла 20.11.2014

А.Н.Суслов, О.З.Янчевский, Д.А.Дурилин, О.В.Овчар, А.Г.Белоус

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ И ЕГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Изучено влияние способа синтеза на процесс образования и электрофизические свойства цирконата-титаната бария $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, полученного тремя различными методами — твердофазных реакций, осаждения из растворов и золь-гель методом (Печини). Показано, что использование метода Печини позволяет значительно снизить температуру образования и спекания $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ и обеспечивает наиболее высокие (32 % при 35 кВ/см) значения коэффициента нелинейности η_R при низком уровне диэлектрических потерь.

ВВЕДЕНИЕ. Для современной техники связи необходимы новые нелинейные диэлектрические материалы, свойства которых можно варьировать электрическим полем [1]. Такие материалы могут быть созданы на основе сегнетоэлектрических твердых растворов, например, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$, которые характеризуются высокими значениями ϵ и коэффициента нелинейности η_R (изменение ϵ при действии внешнего электрического поля). Это позволяет использовать такие материалы в перестраиваемых устройствах систем связи (варакторы, фазовращатели и т.п.). Однако для твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ характерны относительно высокие величины диэлектрических потерь в СВЧ-диапазоне ($\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$), что существенно ограничивает их применение. В последние годы в качестве альтернативы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ исследуют твердые растворы титаната-цирконата бария $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ [2–4], относящиеся к классу релаксорных сегнетоэлектриков, где в широком интервале температур существуют сегнето- и паразлектрическая фазы. Начиная с $x \geq 0.27$ керамика $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ демонстрирует типичное релаксорное поведение спинового стекла с размытым фазовым переходом [5]. В релаксорах повышение частоты смещает пик максимумов ϵ и $\text{tg}\delta$ в сторону более высоких температур, изменяя также их абсолютные величины. При $x = 0.40$ в системе $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ наблюдаются относительно высокие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \geq 950$), малые диэлектрические потери ($\text{tg}\delta \leq 10^{-3}$) и высокие значения нелинейности [6–9].

На сегодняшний день в литературе мало данных о фазовых преобразованиях при синтезе, влиянии режимов спекания на электрофизические

свойства твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, полученных различными методами. Поэтому цель данной работы — исследование влияния способа синтеза (методом твердофазных реакций (МТР), последовательного осаждения (МПО) и методом Печини или золь-гель методом [10, 11] (ЗГМ)) на образование твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, диэлектрические и нелинейные свойства керамических материалов на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В МТР в качестве исходных реагентов были использованы BaCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , квалификации ос.ч. Шихту синтезировали путем смешения-помола стехиометрических количеств исходных компонентов с деионизированной водой в планетарной мельнице Retsch PM-100 в течение 1 ч (400 об/мин). Высушенную шихту подвергали термообработке при 1200 °С. В МПО исходными реагентами были растворы ZrOCl_2 , TiCl_4 , BaCl_2 , приготовленные из реактивов марки х.ч. на деионизированной воде. Концентрацию элементов в растворах определяли весовым методом. Синтез проводили осаждением в два этапа: на первом смесь растворов ZrOCl_2 и TiCl_4 , взятых в мольном отношении 0.4:0.6, осаждали в виде гидратированных оксидов циркония и титана раствором аммиака при pH 4.4, на втором — при pH 9.0 на этот осадок осаждали 1 М BaCO_3 из раствора BaCl_2 с помощью раствора карбоната аммония $\text{NH}_4(\text{CO}_3)_2$. Полученный осадок промывали на фильтре деионизированной водой до полного удаления следов СГ, сушили при температуре около 80 °С, после чего подвергали термообработке при 1100 °С. Образовавшуюся шихту дополните-

льно активировали мокрым помолом в планетарной мельнице (30 мин).

В ЗГМ в качестве исходных реагентов с чистотой марки ч.д.а. использовали: изопропанольные (C_3H_7OH) растворы β -дикетоната титана $TiO_6C_{16}H_{28}$ и пропилата циркония $Zr(OC_3H_7)_4$, раствор ацетата бария $Ba(CH_3COO)_2$ в уксусной кислоте, а также лимонную кислоту $C_6H_8O_7$, уксусную кислоту CH_3COOH и этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$. Лимонную кислоту растворяли в этиленгликоле в мольном отношении 1:4, раствор кипятили до образования полимерной матрицы. Полимерный гель охлаждали до комнатной температуры и вводили в него при интенсивном перемешивании изопропанольные растворы с 0.6 М $TiO_6C_{16}H_{28}$, 0.4 М $Zr(OC_3H_7)_4$ и уксуснокислый раствор, содержащий 1 М $Ba(CH_3COO)_2$. Затем гель перемешивали в течение 4 ч на магнитной мешалке, после чего упаривали и подвергали пиролизу при 350 °С. Прекурсор черного цвета прокаливали при 800 °С в течение 3 ч. Полученный порошок дополнительно гомогенизировали в планетарной мельнице в течение 30 мин. Независимо от метода синтеза, на этапе спекания керамики в сухую однофазную шихту вводили пластификатор — 5%-й водный раствор поливинилового спирта, пропускали через капроновое сито и прессовали под давлением 50–60 МПа цилиндрические заготовки диаметром 8 и толщиной 3 мм. Керамику спекали при температурах 1280–1620 °С в течение 3–4 ч как однократно, так и многократно повторяя этот процесс.

Термические эффекты изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравимет-

рического (ТГ) анализа на установке Instrument SDT Q 600. Фазовый состав в широком интервале температур определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_{α} -излучение). Высокотемпературные рентгеновские исследования до 1000 °С осуществляли

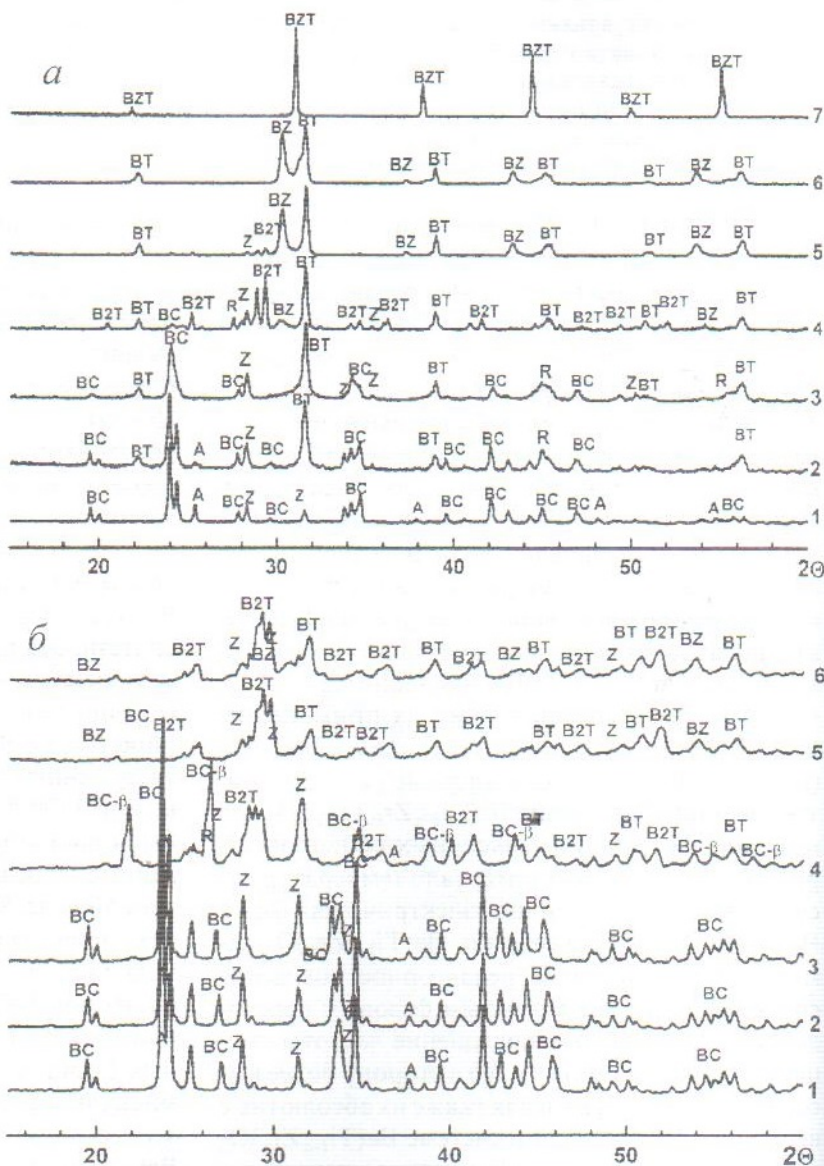


Рис. 1. Дифрактограммы шихты $Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$, полученной по МТР, при комнатной температуре после термообработки 2 ч при различных температурах (а): 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900, 5 – 1000, 6 – 1100, 7 – 1300 °С и высокотемпературные дифрактограммы этой же шихты (б): 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900, 6 – 1000 °С. BC – $BaCO_3$; A(R) – TiO_2 (анатаз/рутил); Z – ZrO_2 ; B2T – Ba_2TiO_4 ; BT – $BaTiO_3$; BZ – $BaZrO_3$; BTZ – $Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$.

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав продуктов термообработки шихты $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, полученной разными методами синтеза в зависимости от температуры

Т, °С	МТР		МПО	ЗГМ	
	РФА при комнатной температуре	РФА высокотемпературный	РФА при комнатной температуре	РФА высоко-температурный	
500	—	BaCO_3 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (моноклинная сингония)		Рентгеноамор- фный	Рентгеноамор- фный
600	BaCO_3 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (моноклинная сингония)	BaCO_3 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (моноклинная сингония)	BaCO_3 , рент- геноаморфные TiO_2 , ZrO_2	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3
700	—	BaCO_3 , TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (моноклинная сингония)	BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы Ba_2TiO_4	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3
800	BaCO_3 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония), следы TiO_2 (анатаз)	BaCO_3 -в. Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония), следы: TiO_2 (анатаз) TiO_2 (рутил)	BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, Ba_2TiO_4	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3
900	BaTiO_3 , BaCO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония), следы TiO_2 (рутил)	Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония)	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, следы BaCO_3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$
1000	BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 , ZrO_2 (моноклинная сингония), BaZrO_3 , следы: TiO_2 (рутил), BaCO_3	Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония)	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$
1100	BaTiO_3 , BaZrO_3 , следы Ba_2TiO_4 , TiO_2 (рутил)	Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , ZrO_2 (моноклинная сингония)	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$
1200	BaTiO_3 , BaZrO_3	—	—	—	—
1300	$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$	—	—	—	—

на приборе X'Pert Powder, с приставкой Anton Paar High Temperature Chamber. Морфологию керамических образцов исследовали на электронном сканирующем микроскопе (JSM 5800, JEOL, Tokyo, Japan). Диэлектрические характеристики (ϵ , $\text{tg}\delta$) устанавливали с помощью измерителя добротности Tesla BM 560. Для определения относительного коэффициента нелинейности η_R вытачивали из керамики заготовки $2.5 \times 2.5 \times 0.5$ мм и наносили серебряные контакты. Измерения проводили на частоте 1 МГц с помощью установки на основе прибора Tesla BM 560 и источника постоянного тока высокого напряжения BC-22 по формуле:

$$\eta_R = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(E)}{\epsilon(0)},$$

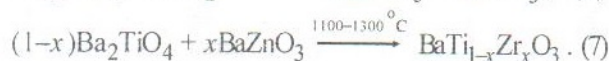
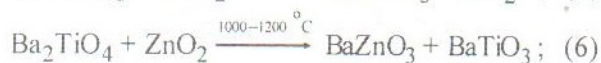
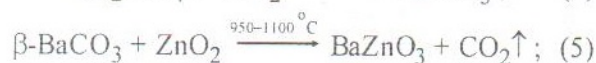
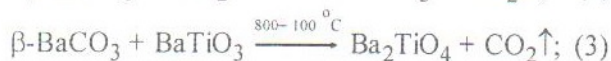
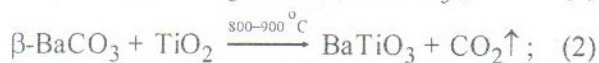
где $\epsilon(E)$ — диэлектрическая проницаемость в по-

ле напряженностью E при воздействии внешнего электрического поля; $\epsilon(0)$ — диэлектрическая проницаемость вне электрического поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Дифрактограммы образцов, которые подвергались термообработке и затем охлаждались до комнатной температуры, а также и высокотемпературные (во время термообработки) дифрактограммы шихты МТР представлены на рис. 1, а, б. Фазовый состав исследованных порошков приведен в табл. 1. Для уточнения процессов, происходящих в реакционной смеси, и их температур был проведен термический анализ (рис. 2, а). Согласно полученным результатам, для шихты, синтезированной МТР, основные потери массы происходят в области 750—1030 °С и связаны с разложением карбоната бария. Пик эндозффекта при 825 °С отвечает максимальной скорости разложения

карбоната бария, которое происходит только из его метастабильной β -модификации, образующейся при высокотемпературном переходе α -BaCO₃ → β -BaCO₃ [12]. Данная модификация обнаруживается высокотемпературной рентгеновской дифракцией (рис. 1, б) и не существует при низких температурах (рис. 1, а). Разложение β -BaCO₃, согласно рис. 1, не приводит к существованию индивидуального BaO и определяет в МТР начало взаимодействия исходных реагентов, первым этапом которого является образование основной части метатитаната бария (BaTiO₃). Вследствие снижения активности TiO₂, при переходе части анатаза в рутил при 800–850 °С (рис. 1) часть BaTiO₃ взаимодействует с β -BaCO₃ с образованием Ba₂TiO₄ (слабый эндоэффект при 850 °С на рис. 2). Еще один слабый эндоэффект при 980 °С на рис. 2, а обусловлен формированием метацирконата бария — BaZrO₃.

Согласно данным РФА и термического анализа (табл. 1 и рис. 1, 2), все процессы, происходящие при образовании Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O₃ из МТР-шихты, могут быть представлены следующей последовательностью химических реакций:



Таким образом, формирование твердого раствора Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O₃ является сложным многостадийным процессом с рядом промежуточных фаз — BaTiO₃, Ba₂TiO₄, BaZrO₃. Из приведенных выше последовательностей химических превращений видно, что реакция (3) повышает температуру завершения образования BaTiO₃. Следовательно, для снижения температур синтеза BaTiO₃ необходимо ограничивать реакцию (1), контролируя скорость нагрева шихты МТР в диапазоне 800–900 °С. Полное образо-

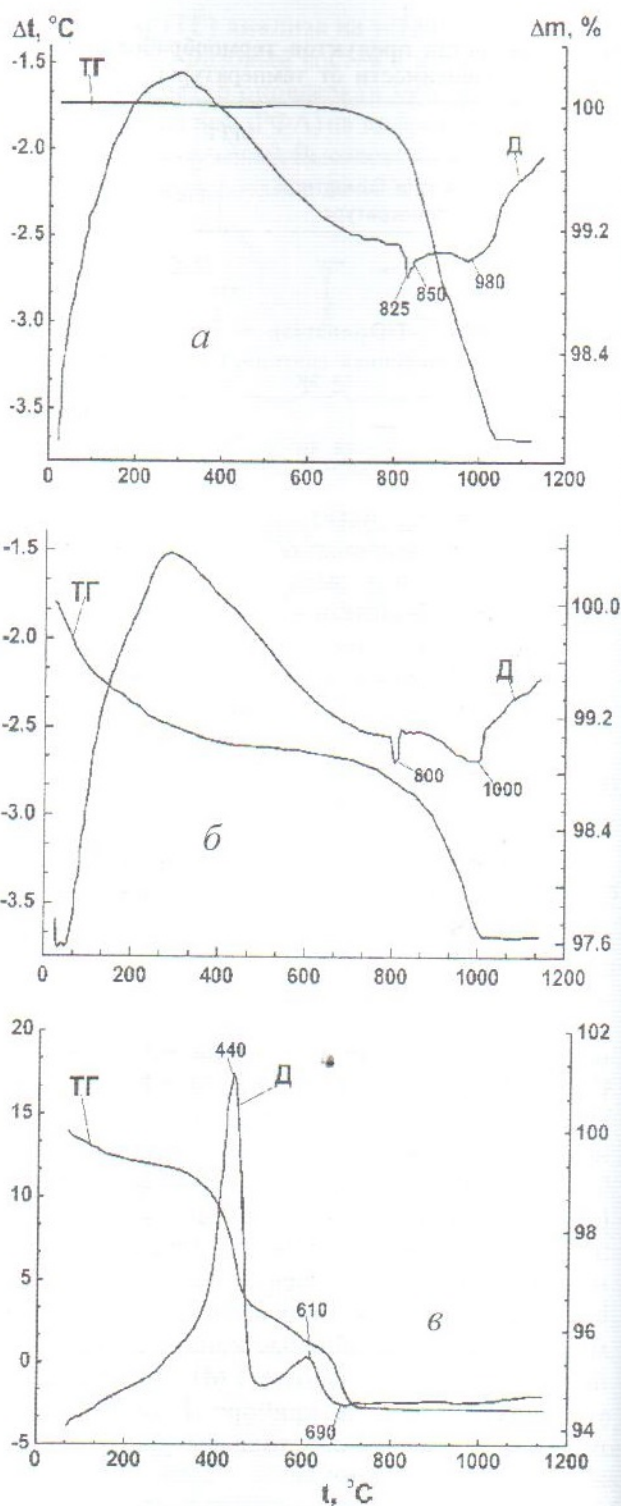


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического и термogrавиметрического анализа шихты Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O₃, полученной МТР (а), МПО (б), ЗГМ (в).

вание $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ завершается уже при 1300°C , причем, согласно работе [4], оно осуществляется преимущественно диффузией BaTiO_3 в решетку BaZrO_3 . С учетом приведенных выше результатов исследований для получения высокоплотной однофазной керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ по МТФ в дальнейшем использовали двухстадийный метод синтеза. На первой стадии при температурах 1200°C , с контролируемой скоростью нагрева синтезировали отдельно метатитанат и метацирконат бария, а на второй — смесь порошков в мольном отношении $0.6\text{BaTiO}_3 : 0.4\text{BaZrO}_3$ подвергали механохимической активации в планетарной мельнице (1 ч, 400 об/мин).

Основным отличием синтеза $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ из растворов от МТР является более низкая температура образования конечного продукта. Так, согласно данным термического анализа, эндоэффект разложения BaCO_3 при МПО (рис. 2, б) наблюдается при 800°C , что на $25\text{--}30$ градусов ниже, чем в случае МТР. Полные потери массы образца МПО также фиксируются на 30 градусов ниже, чем для образца МТР — при 1000°C . Следует отметить полное отсутствие в продуктах соосаждения до и во время термообработки индивидуальных кристаллических фаз оксидов титана и циркония. Промежуточными продуктами при термообработке являются фазы $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$, Ba_2TiO_4 , незначительные количества которых обнаруживаются в диапазоне $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (рис. 3, а). Твердый раствор цирконата-титаната бария при МПО начинает формироваться с 700°C , при 1000°C образование $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ полностью завершается (рис. 3, а, табл. 1).

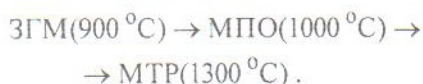
При ЗГМ, согласно результатам термического анализа (рис. 2, в), сильный экзоэффект при 440°C связан со сгоранием органической составляющей прекурсора; второй экзоэффект при 610°C обусловлен непосредственно образова-



Рис. 3. Дифрактограммы шихты $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, снятые при комнатной температуре после термообработки 2 ч, полученной МПО (а): 1 – 600, 2 – 700, 3 – 800, 4 – 900, 5 – 1000°C , и высокотемпературные дифрактограммы полученной ЗГМ (б): 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900, 6 – 1000°C . BC — BaCO_3 ; BZT — Ba_2TiO_4 ; BTZ — $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$; Z_5T_7 — $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$.

ем основной части $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ и незначительного количества карбоната бария. Согласно данным РФА (табл. 1, рис. 3, б), начиная с 600°C и выше на дифрактограммах присутствуют только фазы $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ и BaCO_3 . Пик разложения BaCO_3 (эндоэффект при 690°C на рис. 2, в) отмечается на $120\text{--}130$ градусов ниже, чем в случае МТР. Полное образование твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ завершается при 900°C . Таким образом, по температурам, которые не-

обходимы для образования однофазного $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, методы синтеза можно расположить в такой последовательности:



Для каждого способа синтеза также имеются свои оптимальные температуры спекания керамики: самые низкие обеспечивает ЗГМ (1320°C), однако максимальной плотности керамики (5.94 г/см^3) позволяет достичь МТФ (табл. 2). Известно, что из-за отсутствия различий в зарядах Ti^{4+} и Zr^{4+} образование твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ требует длительных режимов термообработки, обеспечивающих необходимую однородность твердых растворов и плотность керамики [7, 8]. Для повышения длительности термообработки мы прибегали к повторным спеканиям керамических образцов при возрастающих температурах (табл. 2).

Характер структуры зерен керамики приведен на рис. 4. Как видно из рисунка, для МТР- и МПО-керамики форма и средний размер зерен

Таблица 2

Характеристики спеченных образцов керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ в зависимости от метода синтеза и режима термообработки

Метод синтеза	Режим спекания ($^\circ\text{C/ч}$)	ρ , г/см^3	ϵ_1 МГц	$\text{tg}\delta_1$ МГц $\cdot 10^4$
МТР	1590/3	5.87	950	27
	1610/3	5.90	960	21
	1590/3+1610/3 *	5.94	960	6
МПО	1600/3	5.67	990	89
	1550/3+1580/3+1600/3	5.67	980	17
	1550/3+1580/3+1600/3+1610/3	5.70	930	3
	1250/3+1280/3+1310/3	5.67	1030	21
ЗГМ	1250/3+1280/3+1310/3	5.69	1150	3
	1250/3+1280/3+1310/3+1320/3 **			

* $\eta_R = 22\%$ при 35 кВ/см и 35 % при 60 кВ/см;

** $\eta_R = 32\%$ при 35 кВ/см.

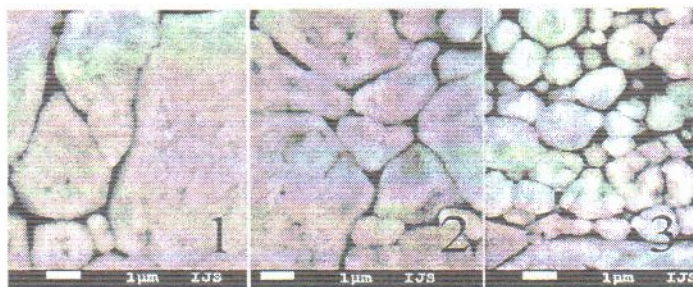


Рис. 4. Микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа керамических образцов $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$, полученных МТР (1), МПО (2) и ЗГМ (3).

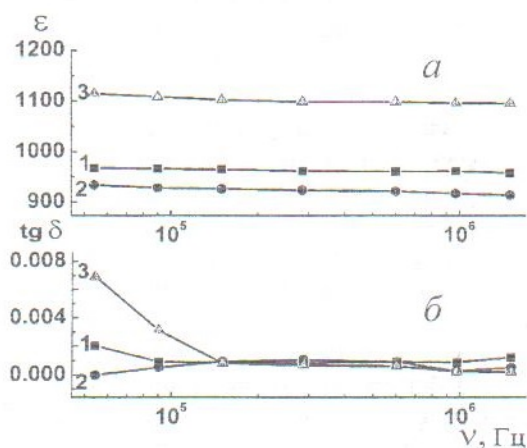


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) керамических материалов $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$, полученных МТР (1), МПО (2), ЗГМ (3).

похожи между собой и составляют 2–8 мкм. ЗГМ-керамика состоит из меньших (1–2 мкм), более однородных зерен, с большей долей межзеренного пространства, что коррелирует с данными кажущейся плотности образцов в табл. 2.

Согласно результатам исследований электрофизических свойств, в радиочастотном диапазоне при комнатной температуре все исследуемые керамические образцы демонстрируют высокие значения диэлектрической проницаемости и низкие диэлектрические потери (табл. 2, рис. 5). В то же время наблюдается значительное влияние метода синтеза на электрофизические свойства материалов. Диэлектрическая проницаемость образцов, полученных по МТР и МПО, составляет соответственно 960 и 930 и заметно выше у ЗГМ-керамики ($\epsilon \approx 1100$) (рис. 5, а). Для всех групп материалов диэлектрические потери в исследуе-

мом частотном диапазоне сопоставимы: $\text{tg}\delta \approx (3-6) \cdot 10^{-4}$ (рис. 5, б). Как видно из табл. 2, повышение длительности спекания керамики для всех образцов $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ незначительно влияет на диэлектрическую проницаемость, но существенно снижает диэлектрические потери, что можно объяснить как увеличением кажущейся плотности, так и повышением упорядоченности кристаллической структуры.

Измерение коэффициента нелинейности η_R образцов $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ показывает, что их диэлектрическая проницаемость различным образом меняется в зависимости от напряженности внешнего электрического поля (E). Так, керамика, полученная ЗГМ, при $E=35$ кВ/см имеет более высокие значения η_R (32 %), в сравнении с использованием МТР ($\eta_R=22\%$, табл. 2, рис. 6). При $E>35$ кВ/см в ЗГМ-керамике наблюдался пробой, тогда как МТР-керамика демонстрирует сопротивление пробоем до $E>60$ кВ/см ($\eta_R=35\%$). Полученные нами величины коэффициентов нелинейности МТР-керамики практически совпадают со значениями, описанными в литературе для $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, тогда как ЗГМ-керамика превосходит эти величины почти в 1.5 раза [13–15]. Слабая устойчивость к электрическому полю не позволила измерить η_R МПО-керамики.

ВЫВОДЫ. Изучен процесс образования твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ со структурой перовскита тремя различными методами — методом твердофазных реакций, последовательного осаждения и золь-гель методом. Показано, что синтез титаната-цирконата бария МТР является многостадийным процессом, а формирование $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ происходит всегда из BaTiO_3 и BaZrO_3 . Установлено, что использование ЗГМ и МПО снижает температуру образования исследуемого твердого раствора до 900 и 1050 °С соответственно в сравнении с МТР. Кроме того, применение ЗГМ позволяет значительно, до 1320 °С, снизить температуру спекания керамики $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$.

Установлено, что все исследованные материалы в радиочастотном диапазоне при комнатной температуре демонстрируют высокие значения диэлектрической проницаемости и низкие диэлектрические потери: $\epsilon=965$, $\text{tg}\delta \approx 5 \cdot 10^{-4}$ (МТР); $\epsilon=920$, $\text{tg}\delta \approx 5 \cdot 10^{-4}$ (МПО); $\epsilon \approx 1100$, $\text{tg}\delta \approx$

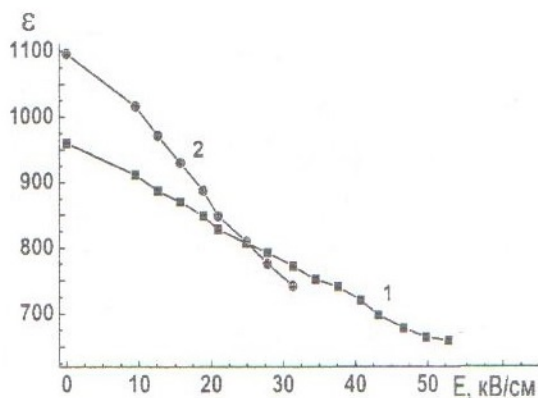


Рис. 6. Зависимости диэлектрической проницаемости от электрического поля смещения для керамических образцов $\text{BaTi}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$, полученных МТР (1) и ЗГМ (2).

$10 \cdot 10^{-4}$ (ЗГМ). При $E \geq 35$ кВ/см ЗГМ-керамика характеризуется наиболее высокими значениями относительного коэффициента нелинейности по сравнению с другими методами синтеза $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$. МТР-керамика демонстрирует наибольшую прочность к электрическому пробоем, выдерживая $E=60$ кВ/см ($\eta_R=35\%$).

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив способу синтезу на процес утворення та електрофізичні властивості цирконату-титанату барію $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$, отриманого трьома різними методами — твердофазних реакцій, осадження з розчинів і золь-гель методом (Печіні). Показано, що використання методу Печіні дозволяє значно знизити температуру утворення та спікання $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ і забезпечує найбільш високі (32% при 35 кВ/см) значення коефіцієнта нелінійності η_R у поєднанні з низьким рівнем діелектричних втрат.

SUMMARY. Solid solution barium zirconate-titanate $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{O}_3$ have been obtained by three different methods: solid state reactions, precipitation from solutions and sol-gel (Pechini's method). The effect of production route on formation process and electrical properties have been studied. It was shown that using of Pechini's method allows to decrease the synthesis and sintering temperature significantly and also provides high (32% at 35 kV/cm) values of tunability coefficient companied with low dielectric losses.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafievk.F. et al. // J. Electroceram. -2003. -11. № 1–2. -P. 5–66.
2. Gao L., Zhai J., Yao X. // J. Ceram. Int. -2008. -34. -P. 1023–1026.

3. Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo, Bhalla A.S. // J. Appl. Phys. -2002. -**92**, № 6-7. -P. 2655.
4. Bera J., Routb S.K.. // J. Materials. Lett. -2005. -**59**, № 1. -P. 135—138.
5. Dobal P.S., Dixit A., Katiyar R.S. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -**89**, № 12. -P. 8085.
6. Dixit A., Majumder S.B., Katiyar R.S. // J. Materials Science. -2006. -**41**, № 10. -P. 87—96.
7. Yu Z., Guo R., Bhalla A.S. // J. Appl. Phys. -2000. -**88**, № 3. -P. 410—415.
8. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S. // J. Amer. Cer. Soc. -2008. -**91**, № 6. -P. 1769—1780.
9. Tang X.G., Chew K.-H., Chan H.L.W. // Acta Materials. -2004. -**52**. -P. 5177—5183.
10. Pat. U.S. -Publ. 07.1967.
11. Chakrabarti N., Maiti H.S. // J. Materials. Chem. -1996. -**6**, № 7. -P. 1169—1173.
12. Захаров Р.Г., Дубровина И.Н., Балакирев В.Ф., Ватолин Н.А. // Журн. неорган. химии. -1990. -**35**, № 2. -С. 291—296.
13. Liang R.H., Dong X.L., Chen Y., Wang Y.L. // Ceram. Int. -2007. -**33**. -P. 957—961.
14. Zhang J., Zhai J., Zhang Y. // Phys. Status Solidi. -2011. -**A 208**, № 12. -P. 2853—2860.
15. Cai W., Fu Ch., Gao J. et al. // Integrated Ferroelectrics. -2010. -**113**, № 1. -P. 83—94.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 13.10.2014

Н.Ю.Струтинська, М.О.Бондаренко, І.В.Затовський, Є.В.Одинець, М.С.Слободяник

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ ЦЕОЛІТОВОГО ТИПУ У СИСТЕМІ $\text{Rb}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}—\text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$)

Досліджено особливості кристалоутворення у розчинах-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}—\text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) (мольні співвідношення $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ і 1.2 , $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ і $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$). Встановлено умови формування складних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$. Результати порошкової рентгенографії, електронної й ІЧ-спектроскопії свідчать про приналежність синтезованих ортофосфатів до цеолітового структурного типу, а термічний аналіз для $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ свідчить, що температури їх плавлення є вищі за 1150°C .

ВСТУП. Інтерес до складних фосфатів лужних та полівалентних металів з цеолітовим (ABW-типом) структури обумовлений перспективами їх застосування в каталізі, а також в якості стійких кристалічних матриць для захоплення радіоактивних іонів. У загальному випадку їх склад відображає формула $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{I}}—\text{NH}_4, \text{K, Rb, Tl, Cs}$; $\text{M}^{\text{II}}—\text{Mg, Co, Ni, Cu, Mn, Zn}$), а особливістю структури є тетраедричне оксигенове оточення двовалентного металу [1–11]. Зв'язування тетраедрів $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ і PO_4 спільними оксигеновими вершинами приводить до формування шести- і восьмичленних циклів та порожнин, в яких розміщені катіони-компенсатори заряду аніонної ґратки. Слід відмітити, що більшість рубідійвмісних фосфатів $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$ одержано в результаті твердофазної взаємодії [4, 6–8] або гідротермального синтезу [2]. Мета даного дослідження — з'ясування можливості формування фосфатів з цеолітовим типом структури на основі галію та двовалентних металів за участю рубідію. Вибір полівалентних металів базувався на їх можливості знаходження в тетраедричному оксигеновому оточенні.

У даній роботі розглянуто результати дослідження взаємодії у розчинах-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}—\text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) за мольних співвідношень $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ і 1.2 та фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$, $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$ у температурному інтервалі від 680 до 1000°C . Синтезовані фосфати охарактеризовано з використанням методів порошкової рентгенографії, ІЧ-і електронної спектроскопії та термогравіметрії (ТГ і ДТА).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Взаємодію у розчинах-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}—\text{P}_2\text{O}_5—\text{Ga}_2\text{O}_3—\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}}—\text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) (мольні співвідношення $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ і 1.2 , $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ та $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$) досліджували в умовах спонтанної кристалізації гомогенних розчинів-розплавів при їх охолодженні від 1000 до 680°C .

Використано наступні реагенти: RbH_2PO_4 (х.ч.), Rb_2CO_3 (х.ч.) та оксиди металів: MgO (ч.), CoO (ч.д.а.), ZnO (ч.д.а.), NiO (ч.д.а.), CuO (ч.), Ga_2O_3 (х.ч.). Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали в агатовій ступці та розплавляли у платинових тиглях при температурі 1000°C . Одержані розплави витримували в ізотермічних умовах протягом години для розчинення оксидів, з подальшою їх кристалізацією у спонтанному режимі зі швидкістю $20–40^\circ/\text{год}$ до температур $750–680^\circ\text{C}$. Розчинення оксидів та початок утворення кристалічних фаз фіксували шляхом періодичного відбору проб, які після відмивання водою аналізували методами оптичної та ІЧ-спектроскопії. Після різкої зміни в'язкості розплавів припиняли охолодження, а утворені кристали відмивали від залишків плаву дистильованою водою.

Фазовий склад продуктів взаємодії встановлювали за допомогою методу порошкової рентгенографії, а ступінь конденсації фосфатного аніона у їх складі — з використанням ІЧ-спектроскопії. Склад нових сполук визначено за даними атомно-емісійного аналізу. Дифрактограми одержано на порошковому дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2 θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5.0–90.0^\circ$). Інфрачервоні спектри за-

писано на спектрометрі Perkin-Elmer Spectrum BX для зразків, запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Електронні спектри дифузного відбиття реєстрували на UV-VIS спектрометрі Specord-40M у діапазоні частот $12000\text{--}40000\text{ см}^{-1}$. Елементний аналіз проведено за допомогою атомно-емісійної спектроскопії на оптичному емісійному спектрометрі з індукційнозв'язаною плазмою OES-ICP-ICAP 6500 DUO, термогравіметричний аналіз — на синхронному ТГ/ДТА аналізаторі Shimadzu DTG-60H (зразок нагрівали в атмосфері аргону зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ від кімнатної температури до 1150°C , витримували 30 хв за цієї температури, з подальшим охолодженням до 600°C). В якості стандартного матеріалу для порівняння застосовували $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для досліджених систем $\text{Rb}_2\text{O}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5\text{--}\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--}\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Cu, Zn) за значень мольних співвідношень $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ і 1.2 та фіксованому вмісті полівалентних металів $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ та $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$ встановлено умови кристалізації складних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$.

При охолодженні розчинів-розплавів у метафосфатному розрізі $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 1.0 до температури 900°C зафіксовано формування кристалів у вигляді об'ємних шестигранників (рис. 1), безбарвних у випадку цинку та магнію, синіх для кобальту та фіолетових для нікелю. Подальше охолодження до 780°C призводило до збільшення розмірів кристалів. В ІЧ-спектрах синтезованих

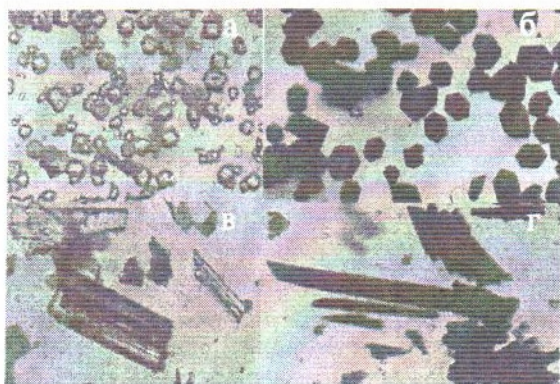


Рис. 1. Мікрофотографії ортофосфатів: $\text{Rb}_2\text{Mg}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (а), $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (б), RbZnPO_4 (в), RbCoPO_4 (г).

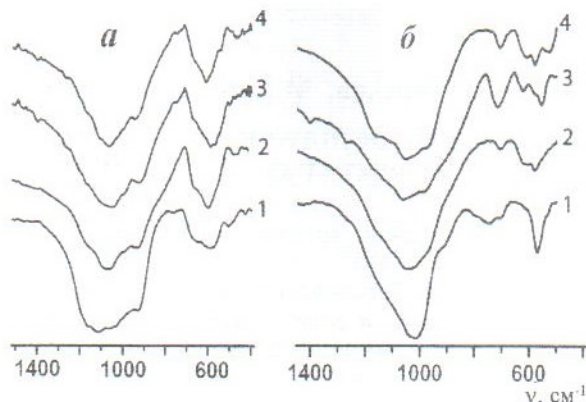


Рис. 2. Інфрачервоні спектри ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (а) та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (б); M^{II} — Mg (1), Co (2), Ni (3), Zn (4).

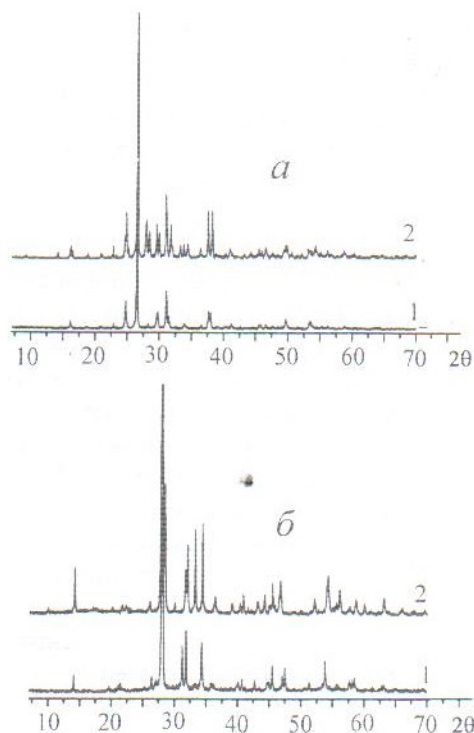


Рис. 3. Приклади порошкових рентгенограм складних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (а) та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (б), M^{II} — Co (1), Zn (2).

сполук набір коливальних мод свідчить про присутність в їх складі ортофосфатного типу аніона: дві широкі смуги в області частот $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні $520\text{--}650\text{ см}^{-1}$ належать відповідним деформаційним коливанням (рис. 2). За да-

Розраховані параметри елементарних комірок для складних ортофосфатів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (кубічна сингонія) та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ (орторомбічна сингонія)

Фосфат	$a, \text{\AA}$	Фосфат	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$\text{Rb}_2\text{Mg}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$	13.463(2)	RbMgPO_4	8.934(5)	8.850(1)	5.428(9)
$\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$	13.523(5)	RbCoPO_4	8.977(2)	8.849(2)	5.423(1)
$\text{Rb}_2\text{Ni}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$	13.462(7)	RbNiPO_4	9.090(7)	8.885(5)	5.230(5)
$\text{Rb}_2\text{Zn}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$	13.523(8)	RbZnPO_4	8.918(1)	8.824(5)	5.378(5)

ними порошкової рентгенографії встановлено монофазність одержаних фосфатів (рис. 3) і їх ізоstrukturність між собою та до одержаних раніше цезійвмісних сполук $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} — Fe, Al, Ga; M^{II} — Mg, Co, Ni, Cu, Zn) [12]. Рентгенограми індексовано в кубічній сингонії (пр.гр. $Ia\bar{3}d$), а розраховані параметри комірки наведено у таблиці. Елементний аналіз показав однакові для усіх сполук мольні співвідношення $\text{Rb} : \text{M}^{\text{II}} : \text{Ga} : \text{P} = 2:2:1:3$. Таким чином, встановлено формування складних ортофосфатів складу $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Zn). У випадку кристалізації купрумвмісного розчину-розплаву у розрізі мольних співвідношень $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$, $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ та $\text{Ga}/\text{Cu} = 1.0$ до температури застигання розплаву (680°C) формування кристалічних фаз не відбувалося.

У випадку збільшення лужності розплаву до значень $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.2$ спостерігалось підвищення його розчинної здатності по відношенню до суміші оксидів галію та двовалентних металів. Гомогенні розплави одержували вже після 20 хв нагрівання вихідної шихти при 1000°C . Також суттєво понижувалась і температура початку кристалоутворення. Так, лише при охолодженні до 680°C зафіксовано утворення кристалів у вигляді пластин, забарвлення яких визначалося природою двовалентного металу (рис. 1). За даними порошкової рентгенографії встановлено формування подвійних ортофосфатів $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ з цеолітовим типом структури (рис. 3). Розраховані параметри їх елементарних комірок добре корелюють з наведеними в літературі. В їх ІЧ-спектрах широка смуга у частотній області $1100\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ (симетричні та асиметричні коливання PO_4 -тетраедра — ν_s і ν_{as}) та відповідних деформаційних коливань ($650\text{--}690\text{ cm}^{-1}$) свідчать про присутність ізольованих PO_4 -

аніонів (рис. 2). Цікавою особливістю ІЧ-спектрів, як $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$, так і $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$, що містять у своєму складі ізольовані PO_4 -тетраедри, є присутність смуги близько 750 cm^{-1} , характерної для сполук з конденсованим типом аніона (коливанням $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{P}$) (рис. 2). Як вже зазначалося, кристалічний каркас $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ побудований з двох типів тетраедрів $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4$ та PO_4 , які поєднані між собою спільними вершинами. Очевидно, що смуга при 750 cm^{-1} відповідає асиметричним коливанням $\text{P}\text{--}\text{O}\text{--}\text{M}^{\text{II}}$ містка.

Про присутність двовалентного металу в тетраедричному оксигеновому оточенні у вперше синтезованих фосфатах $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$, зокрема у $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$, свідчить асиметрична смуга в області $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ у його спектрі дифузного відбиття, що відповідає одноелектронному переходу $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ (рис. 4). Подібна смуга у спектрі також спостерігається і у випадку RbCoPO_4 , для якого раніше за результатами структурних досліджень встановлено присутність кобальту в тетраедричному оксигеновому оточенні [2].

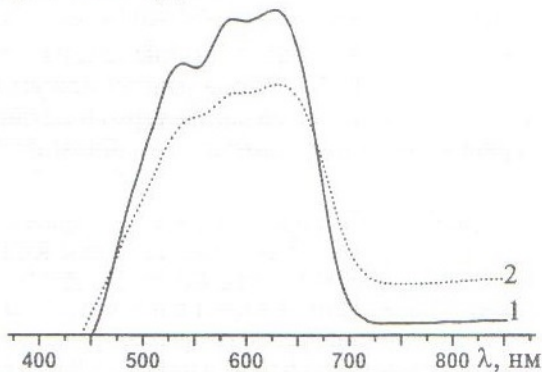


Рис. 4. Електронні спектри дифузного відбиття: $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (1) та RbCoPO_4 (2).

Аналіз літературних даних показав, що синтезовані складні ортофосфати $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ (M^{II} — Mg, Co, Ni, Zn), як і раніше одержані цезійвмісні аналоги, належать до структурного типу мінералу полуциту $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ [13]. Кристалічний каркас останнього, як і у випадку цеолітів, формують оксигенові тетраедри, а особливістю структури $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ є існування однієї спільної кристалографічної позиції для атомів алюмінію

та силіцію. Тетраедри AlO_4 та SiO_4 поєднані між собою через оксигенові вершини з утворенням кілець, а атоми цезію розміщені в порожнинах каркасу.

За даними термічного аналізу для $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{-Ga}(\text{PO}_4)_3$ встановлено рівномірну втрату маси до 200°C ($\Delta m = 3\%$), що слід пов'язувати з видаленням сорбованої води. З подальшим підвищенням температури від 200 до 1150°C втрата маси складає 3.5% мас. Подібні процеси рівномірного видалення сорбованої води, що може потрапляти в порожнини каркасу під час відмивання зразка від залишків розплаву водою, є досить характерними для сполук з цеолітовим типом структури. Також було встановлено, що температура плавлення $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ перевищує 1150°C .

Таким чином, одержані результати дослідження особливостей взаємодії у розчинах-розплавах системи $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) свідчать, що склад кристалічних фаз суттєво залежить від мольного співвідношення $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ у вихідному розплаві. Показано можливість одночасної стабілізації тетраедричного оксигенового оточення галію та двовалентного металу за участю рубідію, що передбачає формування каркасів цеолітового типу. Оптимізовані умови одержання кристалів $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{-Ga}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ у подальшому можуть бути використані для одержання термічностійких матеріалів з каталітичними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности кристаллообразования в растворах-расплавах системы $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) (мольные соотношения $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ и 1.2 , $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ и $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$). Установлены условия формирования сложных ортофосфатов $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$. Результаты порошковой рентгенографии, электронной и ИК-спектроскопии свидетельствуют, что син-

тезированные ортофосфаты принадлежат к цеолитовому структурному типу, а термический анализ для $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ показал, что температуры их плавления выше 1150°C .

SUMMARY. The peculiarities of crystal formation in self-flux system $\text{Rb}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) (molar ratios $\text{Rb}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.0$ or 1.2 , $\text{Ga}/\text{P} = 0.3$ and $\text{Ga}/\text{M}^{\text{II}} = 1.0$) have been determined. The conditions of crystallization of complex phosphates $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{RbM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ were founded. The results of powder X-ray diffraction and FTIR-spectroscopy indicate that the obtained complex phosphates belong to zeolite structure type. According to the thermal analysis the melting temperatures for $\text{Rb}_2\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ga}(\text{PO}_4)_3$ are above 1150°C .

ЛІТЕРАТУРА

1. Le So-N., Navrotsky A. // J. Solid State Chem. -2008. -**181**. -P. 20—29.
2. Feng P., Bu X., Tolbert S.H., Stucky G.D. // J. Amer. Chem. Soc. -1997. -**119**. -P. 2497—2504.
3. Strutynska N.Yu., Zatovsky I.V., Baumer V.N., Slobodyanik N.S. // Acta Crystallogr., Sect. E. -2009. -**65**. -P. i58.
4. Benhamou R.A., Wallez G., Loiseau P. et al. // J. Solid State Chem. -2010. -**183**. -P. 2082—2086.
5. Henry P.F., Weller M.T., Hughes R.W. // Inorg. Chem. -2000. -**39**. -P. 5420—5421.
6. Galois L., Calas G. // Mater. Res. Bull. -1993. -**28**. -P. 221—228.
7. Henry P.F., Hughes R.W., Ward S.C., Weller M.T. // Chem. Commun. -2000. -P. 1959—1960.
8. Yahia H. B., Gaudin E., Darriet J. // J. Alloys Compd. -2007. -**442**. -P. 74—76.
9. Elouadi B., Elammari L., Ravez J. // Ferroelectrics. -1984. -**56**. -P. 1021—1024.
10. Blum D., Peuzin J.C., Henry J.Y. // Ibid. -1984. -**61**. -P. 265—279.
11. Sawada A., Azumi T., Ono T. et al. // Ibid. -2003. -**291**. -P. 3—10.
12. Струтинська Н.Ю., Затовський І.В., Слободяник М.С. // Доп. НАНУ. -2011. -№ 5. -С. 150—154.
13. Newnham R.E. // Amer. Mineral. -1967. -**52**. -P. 1515—1518.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 16.10.2014

Д.Ю.Садовский, А.С.Макаров, Д.П.Савицкий

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВЫХ СУСПЕНЗИЙ УГЛЯ НА ОСНОВЕ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Исследовано влияние поверхностно-активных веществ различных классов на реологические характеристики спиртовых суспензий угля. Установлено, что наилучшими характеристиками обладают суспензии, в состав которых входят неионогенные поверхностно-активные вещества с достаточно длинными алифатическими цепочками. Показано, что лучший разжижающий и стабилизирующий эффект наблюдается у реагентов при концентрации их в системе, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. В ходе экспериментов получены системы с характеристиками, позволяющими их использование в качестве топлива для энергетических установок.

ВВЕДЕНИЕ. В свете увеличения объемов добычи и использования угля становится актуальным вопрос более эффективного применения этого вида топлива, а также снижения вредного воздействия продуктов сгорания на окружающую среду. Одним из перспективных направлений является производство высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУТ) [1–3]. Однако, наряду с явными экологическими преимуществами ВУТ, в сравнении с углем они имеют более низкую теплоту сгорания из-за воды в их составе. Указанные недостатки можно устранить, заменив часть дисперсионной среды (воды) недорогими энергонесущими компонентами — отходами спиртовой промышленности (сивушными маслами, техническим спиртом), имеющими достаточно высокую теплоту сгорания и низкую температуру застывания. Такой подход к созданию суспензионного топлива, в отличие от водоугольных суспензий, позволяет получать более калорийное топливо [4, 5]. При этом использование суспензий со сложным составом жидкой фазы дает возможность утилизировать отходы химической промышленности, в том числе содержащие низшие (C1–C4) и высшие спирты, жирные кислоты, эфиры, ацетон и др. [6–8].

Проведенные исследования по сжиганию спиртоугольных и спиртоводоугольных суспензий показали, что они, в сравнении с водоугольными, увеличивают стабильность пламени, повышают степень конверсии углерода, снижают тепловые потери при испарении влаги. В результате КПД котла увеличивается в среднем с 75 до 82, а степень конверсии углерода — с 95 до 98 % [9, 10].

Основной проблемой при получении спиртоугольных суспензий является выбор реагентов для пластификации и стабилизации. Большинство из них пригодны для водоугольных топлив, но не подходят для спиртоугольных. Таким образом, цель нашей работы — найти реагенты, наилучшим образом подходящие для приготовления спиртоводоугольных суспензий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Нами были приготовлены спиртоводоугольные суспензии на основе угля марки А Донецкого бассейна, со следующим техническим (% мас.): $W^a = 1.5$, $A^d = 10.5$, $V^{daf} = 3.8$, элементным (% на daf) составом: C = 95.7, H = 2.3, N = 0.4, O = 1.1, S = 0.5 и структурно-сорбционными характеристиками: ρ , г/см³ = 1.75, $S_{уд}$, м²/г = 8.5, $V_{пор}$, см³/г = 0.028, $d_{пор}$, нм = 4.2. Удельная поверхность (S), удельный объем пор ($V_{пор}$) и эффективный диаметр пор ($d_{пор}$) определены методами Брунауэра–Эммета–Теллера и низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности Quantachrome Autosorb. В качестве дисперсионной среды использовали этиловый спирт и воду. Для улучшения эксплуатационных характеристик суспензий применяли различные поверхностно-активные вещества: катионактивные (додецилпиридиний хлорид, гексадецилтриметиламмоний бромид, гексадецилпиридиний хлорид), анионактивные (додецилсульфат натрия, стеарат натрия), неионогенные (бридж-30, ОС-20, роканол NL-6, олеокс-5, синтаид-5, стеарокс-920, тергитол-NP-9, тритон X45, тритон X100, тритон X114, твин-20, твин-60, твин-80, спан-20, спан-60, синпероник PE/P84, синпероник F 108), краткие характе-

ристики которых приведены в табл. 1. Основные реологические свойства суспензий определяли с помощью ротационной вискозиметрии (прибор Rheotest-2) и измерительной системы S/S2 (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапа-

зоне скоростей сдвига $D_r = 1.0\text{--}437.4\text{ с}^{-1}$ по стандартной методике. Помол угля, совместно с пластификаторами и стабилизаторами, проводили в шаровой мельнице объемом 1 л. Исходный размер частиц угля составлял $\leq 2\text{ мм}$.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики поверхностно-активных веществ различных классов

ПАВ	ГЛБ	ККМ, г/л	σ , мДж/м ²
Катионактивные ПАВ			
Додecilпиридиний хлорид	—	4.14	33
Гексадецилтриметиламмоний бромид	—	0.047	35
Гексадецилпиридиний хлорид	—	0.44	37
Анионактивные ПАВ			
Стеарат натрия	18	0.055	40
Додecilсульфат натрия	—	2.12	28
Неионогенные ПАВ			
Полиоксизтилен (23) лаурил этер (бридж-30)	—	0.38	32
ОС-20	14.8–17	0.2	—
Этоксильированный жирный спирт (роканол NL-6)	12.5	0.12	25–30
Полиэтилен гликоль моноолеат (олеокс-5)	5.3	0.2	45–48
Синтаид-5	15	0.5	30
Полиэтилен гликоль моностеарат (стеарокс-920)	12.6	0.6	43–45
Нонилфенол этоксилат (тергитол-NP-9)	12.9	0.06	32
Октилфенол этоксилат (третон Х45)	9.8	0.14	29
Октилфенол этоксилат (третон Х114)	12.3	0.12	31
Октилфенол этоксилат (третон Х100)	13.4	0.24	30
Полиоксизтилен гликоль сорбитан монолаурат (твин-20)	16.7	0.06	27
Полиоксизтилен гликоль сорбитан монолаурат (твин-60)	14.9	0.08	34
Полиоксизтилен гликоль сорбитан монолаурат (твин-80)	15	0.012	47.5
Сорбитан монолаурат (спан-20)	8.6	0.09	—
Сорбитан монолаурат (спан-60)	4.7	—	28
Оксиэтилированный этилен-пропилен гликоль (синпероник РЕ/Р84)	12–18	0.04	32–38.8
Оксиэтилированный этилен-пропилен гликоль (синпероник F 108)	24	0.078	39–43
Оксиэтилированный изоктилфенол (ОП-10)	13.5	0.15	31
Оксиэтилированный нонилфенол (неонол 9-12)	14.1	0.99	30

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Все применяемые поверхностно-активные вещества показали различную степень влияния на реологические характеристики полученных суспензий (табл. 2). Поскольку технические требования к топливным системам данного вида не позволяют превышать значение вязкости в 1.5 Па·с [11–13], рассмотрим суспензии, наиболее этому соответствующие. Наименьшая вязкость (1.46 Па·с) наблюдалась у стеарокса-920, больше — у стеарата натрия (1.52 Па·с), несколько большую вязкость, но выше стабильность, продемонстрировал синтаид-5 (1.66 Па·с, расслоение 3 мм против 10 и 6 мм для первых двух веществ соответственно).

Для суспензий, в которых применялись вышеперечисленные поверхностно-активные вещества, построены кривые зависимости вязкости от скорости сдвига (рисунок, а), которые демонстрируют падение вязкости с увеличением скорости сдвига и ее стремление к ньютоновской в диапазоне $D_r = 145.8\text{--}437.4\text{ с}^{-1}$, при этом линейный участок не достигается, что характерно для малопрочных твердообразных структур, у которых установление течения с постоянной наименьшей вязкостью происходит не только благодаря разрушению связей структуры, а и вследствие ориентации кинетических единиц течения в потоке. Кривые течения на рисунке, б демонстрируют увеличение прочности суспензий с возрастанием скорости сдвига. Причем система, в составе которой имеется 0.5 % мас. стеарокса-920, характеризуется меньшей прочностью вне зоны ламинарного потока.

Из данных табл. 2 видно, что наилучшими характеристиками обладают суспензии, в составе которых имеются неионогенные ПАВ с достаточно длин-

Т а б л и ц а 2

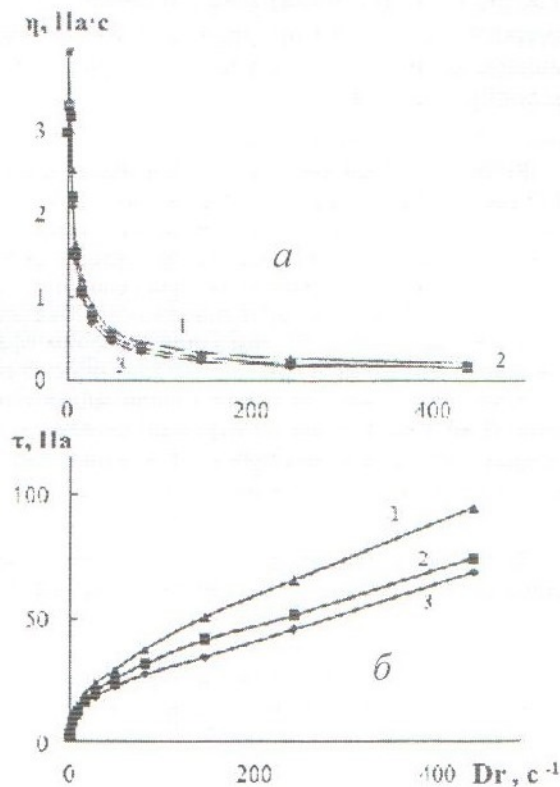
Реологические характеристики спиртоводоугольных суспензий на основе антрацита (58 % мас.)

ПАВ	$\eta_{\text{мин}}$	$\eta_{\text{макс}}$	$\eta_{\text{лам}}$	Расслоение, мм
	Па·с			
Катионактивные ПАВ				
Додецилпиридиний хлорид	0.18	6.57	1.92	9
Гексадецилтриметиламмоний бромид	0.25	7.76	2.19	8
Гексадецилпиридиний хлорид	0.18	6.57	1.86	8
Анионактивные ПАВ				
Стеарат натрия	0.17	2.99	1.53	6
Додецилсульфат натрия	0.14	5.37	1.79	8
Неионогенные ПАВ				
Бридж-30	0.16	8.36	1.99	16
ОС-20	0.17	9.55	1.99	10
Роканол NL-6	0.18	7.16	2.52	10
Олеокс-5	0.17	4.78	2.26	9
Синтамид-5	0.22	6.57	1.66	3
Стеарокс-920	0.16	5.97	1.46	10
Гергитол-NP-9	0.24	8.36	2.39	5
Тритон X45	0.20	6.57	1.92	5
Тритон X114	0.21	7.16	2.26	5
Тритон X100	0.22	8.96	2.32	6
Твин-20	0.22	8.36	1.92	8
Твин -60	0.24	6.57	2.06	10
Твин -80	0.22	4.78	1.79	10
Спан-20	0.21	6.57	1.86	8
Спан-60	0.33	8.96	2.32	10
Синпероник PE/P84	0.24	7.76	2.52	7
Синпероник F 108	0.22	7.16	1.86	6
ОП-10	0.18	4.78	1.72	4
Неонол 9-12	0.24	11.24	2.59	4

ными алифатическими цепочками — синтамид-5 и стеарокс-920, а также с содержанием анионактивного ПАВ — стеарат натрия (C 17). Схожие результаты были получены в работах [14, 15], в которых показано, что стабильности можно достичь, используя углеводороды, содержащие достаточно длинные алифатические цепи. Поскольку электростатическая стабилизация при высоких содержаниях твердой фазы в дисперсионной среде с низким значением диэлектрической

проницаемости неэффективна, так как двойные слои настолько растянуты, что даже в ходе самого процесса получения дисперсии с высоким содержанием твердой фазы происходит резкое понижение электростатического отталкивания между частичками, приводящее в отсутствие другого механизма стабилизации к коагуляции. Поэтому можно предположить, что частички твердой фазы окружены ориентированным слоем молекул поверхностно-активного вещества таким образом, что их полярные карбоксильные группы адсорбированы на поверхности частичек, а неполярные "хвосты" ориентированы в глубь неводной дисперсионной среды [16], что представляет собой явление так называемой стерической стабилизации.

Следует отметить, что эффективная работа поверхностно-активных веществ, рассматриваемых в данной статье, наблюдалась при их кон-



Кривые вязкости (а) и течения (б) для спиртоводоугольных суспензий на основе антрацита (58 % мас.) с содержанием этанола (30 % мас.) и различными ПАВ (0.5 % мас.): 1 — синтамид-5; 2 — стеарат натрия; 3 — стеарокс-920.

центрации в дисперсных системах, значительно превышающей их критическую концентрацию мицеллообразования. Возможно, это связано с тем, что при концентрациях поверхностно-активных веществ ниже ККМ с ростом концентрации спиртов значение удельной электропроводности системы уменьшается, а при концентрациях ПАВ выше ККМ проходит через максимум; также, с ростом концентрации спиртов удельная электропроводность системы принимает максимальное значение [17].

Важным является и то, что у всех ПАВ, которые продемонстрировали хороший результат при приготовлении водоугольного топлива, значение гидрофильно-липофильного баланса находится в пределах 12.6–18.

На основании сказанного выше можно сделать вывод, что для получения суспензий, наиболее удовлетворяющих требованиям, необходимо использовать ПАВ с достаточно длинными алифатическими цепочками, причем в количествах, превышающих их критическую концентрацию мицеллообразования..

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив поверхнево-активних речовин різних класів на реологічні характеристики спиртових суспензій вугілля. Встановлено, що найкращі характеристики мають суспензії, в складі яких є неіоногенні поверхнево-активні речовини з досить довгими алифатичними ланцюжками. Показано, що найкращим розріджувачим і стабілізуючим ефектом володіють реагенти при концентрації їх у системі, яка перевищує критичну концентрацію міцеллоутворення. В ході експериментів отримані системи з характеристиками, що дозволяють їх використання в якості палива для енергетичних установок.

SUMMARY. The effect of different classes of surfactants on the rheological characteristics of coal-alcohol

suspensions was investigated. It has been identified that suspensions has the best characteristics in which composition are non-ionic surfactants with sufficiently long aliphatic chains. It is shown that the best thinning and stabilizing effect have the reagents at a concentration in the system exceeding the critical micelle concentration. In the course of experiments was obtained the system with characteristics allowing their using as a fuel for power plants.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делягин Г.Н., Петраков А.П., Головин Г.С., Горлов Е.Г. // Рос. хим. журн. -1997. -№ 6. -С. 72—77.
2. Долинский А.А., Халатов А.А. // Пром. теплотехника. -2007. -№ 5. -С. 70—79.
3. Мурко В.И. // Энергосбережение. -2003. -№ 10. -С. 17—21.
4. Савицкий Д.П., Егурнов А.И., Макаров А.С., Завагородний В.А. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. -2009. -№ 1. -С. 13—16.
5. Bayer A., Gruber K., Hentschel K., Keim W. // Erdol & Kohle, Erdgas, Petrochem. -1982. -№ 10. -P. 474—482.
6. Белов К.А., Соколова Е.М., Устиновская С.А. и др. // Деп. в УкрНИИТИ 03.02.86. № 384Ук.
7. Pat. 4762529 USA. -Publ. 09.08.1988.
8. Golovin G.S., Gorlov E.G., Borovkova O.A. // Int. Symp. CoalFired Power Gener., Environ. and Publ. Accept. (Draft. Doc.). -Ankara. 1995. -P. 207 (РЖХим. 1995. 24П143).
9. Pat. 4787915 USA. -Publ. 29.11.1988.
10. Головин Г.С., Горлов Е.Г., Ламидус А.Л. // Хим. тв. топлива. -1994. -№ 3. -С. 3—9.
11. Takeshi S., Masayoshi S., Masahiro S. // Fuel. -1985. -№ 2. -P. 163—166.
12. Макаров А.С., Олофинский Е.П., Дегтяренко Т.Д. // Вестн. АН УРСР. -1989. -№ 2. -С. 66—75.
13. Ходаков Т.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С. // Хим. тв. топлива. -2005. -№ 6. -С. 5—32.
14. Mishra S.K., Senapati P.K., Panda D. // Energy Source. -2012. -№ 2. -P. 167—169.
15. Van der Waarden M. // J. Colloid Sci. -1950. -№ 4. -P. 317—325.
16. Van der Waarden M. // Ibid. -1951 -№ 5. -P. 443—449.
17. Verwey E., de Boer J.H. // Rec. Trav. Chim. -1938. -№ 4. -P. 383—389.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 12.08.2014

В.Ф.Зинченко, В.Э.Чигринов, Л.В.Садковская, И.Р.Магунов, И.В.Стоянова, А.В.Нечипоренко

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ИТТЕРБИЕВАЯ ХАЛЬКОШПИНЕЛЬ—ГЕРМАНИЙ НА СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Спеканием в инертной атмосфере синтезированы CVD-композиты состава YbM_2X_4 ($\text{M} — \text{Yb, In; X} — \text{S, Se}$)—Ge. Исследованы их спектральные характеристики в широкой спектральной области — от УФ- до дальнего ИК-диапазона спектра. Установлено влияние катионного и анионного замещения в халькошпинели на летучесть композита. Определены показатель преломления и механическая прочность тонкопленочных покрытий, полученных термическим испарением композитов в вакууме.

ВВЕДЕНИЕ. Разработка материалов с различными функциональными свойствами для полупроводниковой техники, оптоэлектроники, ИК-оптики и лазерной техники является одним из важнейших направлений, определяющих научно-технический прогресс и, соответственно, статус страны. В последнее время особое внимание специалистов в области оптического материаловедения привлекают композиционные материалы, склонные к химическому взаимодействию в экстремальных условиях (высокие температуры, глубокий вакуум) с последующей регенерацией в форме наноструктурированных композитов. Их можно условно назвать CVD (Chemical Vapor Deposition)-композитами. Особенно значительные успехи в создании и применении такого рода композитов достигнуты на основе систем типа халькогенид (оксид) металла—германий [1–6]. Это связано, с одной стороны, с исключительно высокой способностью германия формировать наноструктурированные покрытия [7], а с другой — образовывать относительно легколетучие халькогениды типа GeX ($\text{X} — \text{S, Se, Te}$) [8, 9].

До сих пор в качестве исходных халькогенидов металлов как компонентов CVD-композитов использовали бинарные соединения цинка ZnX [1–3], сурьмы Sb_2X_3 [4, 10, 11] и европия EuX ($\text{X} — \text{S, Se}$) [6]. Представляло интерес изучение применения в качестве одного из компонентов сложных халькогенидов типа халькошпинелей состава Yb_3S_4 , YbIn_2S_4 , YbIn_2Se_4 , которые ранее достаточно успешно использовались как самостоятельные пленкообразующие материалы [3]. Такая возможность обусловлена способностью к обменным реакциям со стороны и MX , и In_2X_3 с германием и последующим образованием лег-

колетучих соединений, то есть к собственно CVD-процессу в экстремальных условиях термического испарения в глубоком вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходные материалы — германий высокой чистоты (марки ГЭ производства Запорожского титаномагниевого комбината) и сложные халькогениды получены синтезом из элементных металлов и халькогенов в двухзонных эвакуированных реакторах из кварцевого стекла путем нагрева в специально подобранном температурном режиме. Синтезированные образцы халькогенидов обладают разнообразной окраской: Yb_3S_4 — темно-желтые, YbIn_2S_4 — коричневые с сероватым оттенком, YbIn_2Se_4 — темно-серые.

Компоненты CVD-композитов установлены рентгеновским фазовым анализом (РФА). Идентифицированы соединения методом количественного РФА на автоматизированной установке ДРОН-3М (CuK_α -излучение).

Данные РФА показывают, что бинарная сульфоспинель по своему фазовому составу содержит преимущественно ромбическую модификацию Yb_3S_4 ($a = 12.77(1)$, $b = 3.816(1)$, $c = 12.92(1)$ Å), а также незначительную примесь фазы оксосульфида $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ (продукт частичного окисления). Нанесенное из этого материала покрытие содержит аморфную компоненту, а также кубическую модификацию Yb_3S_4 ($a = 11.30(2)$ Å)). Остаток после испарения содержит как ромбическую, так и кубическую модификации Yb_3S_4 .

Синтезированная иттербий-индиевая сульфоспинель содержит преимущественно фазу YbIn_2S_4 ромбоэдрической сингонии ($a = 20.77(1)$, $c = 3.857(3)$ Å), а также примесь оксосульфида $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$. В процессе термического испарения в ваку-

уме происходит разложение сложной сульфопинели на бинарную Yb_3S_4 (остаток после испарения) и, возможно, InS и S , которые и осаждаются на подложке, образуя рентгеноаморфное покрытие. Предварительное испытание индивидуального соединения иттербий-индиевой селеношпинели (YbIn_2Se_4) путем термического испарения в вакууме ранее не проводилось.

CVD-композиты получали измельчением компонентов (сложных халькогенидов и германия) до тонкодисперсных порошков, смешиванием в стехиометрическом соотношении (1:1), прессованием в таблетку и длительным (4–5 ч) прокаливанием при определенной температуре (610–620 °C). Последняя должна была быть такой, при которой еще не начиналось заметное улетучивание компонентов CVD-композита, о котором судили по появлению темного (либо красного) налета на холодных частях реактора. Термообработку образцов осуществляли в среде дополнительно очищенного аргона в высокотемпературной трубчатой (горизонтальной) печи RHTC 80-450 производства фирмы Nabetherm (Германия) с автоматическим регулированием температуры с точностью 1 °C. Потеря массы таблеток после прокаливания не превышала 0.25 %.

Все образцы CVD-композитов обладали разнообразной окраской: $\text{Yb}_3\text{S}_4\text{--Ge}$ — темно-коричневой, $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{--Ge}$ — кирпично-красной, $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{--Ge}$ — темно-серой.

Образцы CVD-композитов и остатков после их термического испарения в вакууме исследовали методами электронной спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии. Электронные спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 9 (США) в УФ (200–400 нм), видимом и ближнем (800–2500 нм) ИК-диапазонах спектра; образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO . Записывали спектральные зависимости функции Кубелки–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (1)$$

где R — относительное отражение; k , s — коэффициенты поглощения и рассеяния.

ИК-спектры пропускания в диапазоне волновых чисел 4000–200 см^{-1} записывали на спектрометре Frontier Perkin–Elmer (США). Для записи спектра образцы измельчали и прессовали

с предварительно прогретым при 180 °C (для полного обезвоживания) CsI (ос.ч.) в массовом соотношении 1:20.

Образцы исследуемых систем испытывали путем термического испарения в вакууме (резистивный вариант) на установке ВУ-1А из молибденовых испарителей (лодочек) при силе тока нагрева 90–110 А и остаточном давлении газов до 10^{-3} Па со скоростью нанесения покрытия 7–70 нм/мин. Тонкопленочные покрытия из испаряемых материалов наносили на подложки из различных материалов (оптическое стекло К8, кварц, германий) и формы (плоскопараллельные и клинообразные пластины). Проводили определение оптических (показатель преломления) и эксплуатационных (механическая прочность, климатическая стойкость) параметров нанесенных на подложки покрытий. Детально методы их определения приведены в работе [12].

Процесс термического испарения в вакууме и конденсации покрытия на подложке контролировали как силой тока через испаритель (лодочку), так и толщиной покрытия d . Логично считать, что скорость конденсации (то есть изменение толщины покрытия d за единицу времени τ) d/τ пропорциональна скорости испарения, которая, в свою очередь, определяется мощностью испарителя $W = I^2 R_{\text{исп}}$, где $R_{\text{исп}}$ — сопротивление испарителя. Поскольку испарители имеют, как правило, стандартные размеры, можно считать, что $R_{\text{исп}} \approx \text{const}$. Отсюда вытекает, что $d/\tau \approx a \cdot I^2$, где $a = \text{const}$. Тогда величина скорости конденсации (испарения), приведенная к одинаковой мощности, то есть $f = d/a \cdot I^2$ может служить оценкой условного значения летучести CVD-композита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Спектры диффузного отражения CVD-композитов в УФ-, видимом и ИК-диапазонах представлены на рис. 1. В УФ-диапазоне четко проявляется полоса поглощения германия (вблизи 400 нм) и халькогенида (~250 нм). Интенсивные полосы переноса заряда халькоген–металл занимают практически весь видимый диапазон, причем замена селена селеном приводит к значительному батохромному сдвигу таким образом, что ее "хвост" простирается далеко в ИК-диапазон. В ИК-диапазоне спектра полоса переноса заряда перекрывается с полосой, соответствующей разрыву связей германий–германий вблизи 1600 нм (последняя почти не проявляется в случае YbIn_2Se_4). Наблюдае-

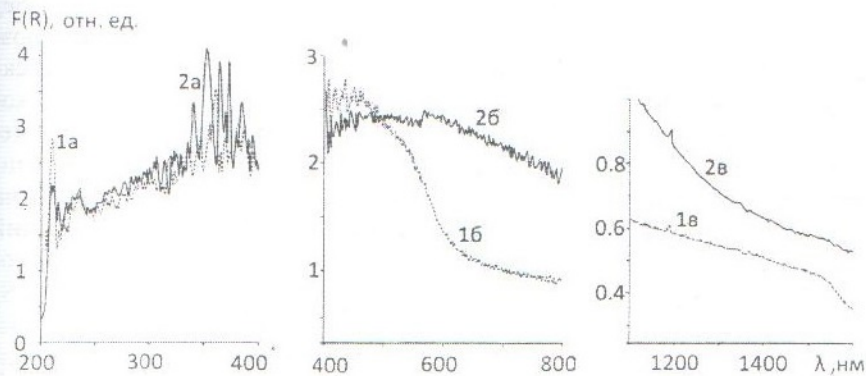


Рис. 1. Спектры диффузного отражения в УФ- (а), видимом (б) и ближнем ИК- (в) диапазонах спектра композитов: 1 – $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$; 2 – $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$.

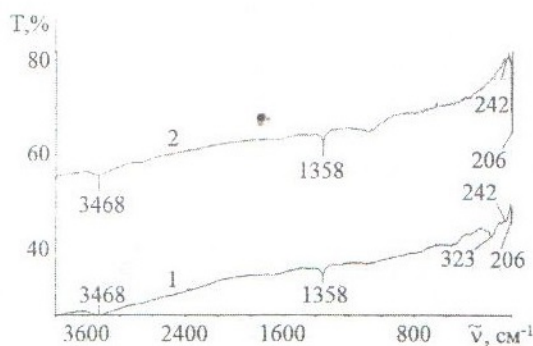


Рис. 2. ИК-спектры пропускания композитов: 1 – $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$; 2 – $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$.

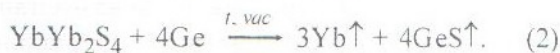
мая картина согласуется с имеющимися в настоящее время представлениями о соотношении энергий связей Yb—S(Se) , In—S(Se) и Ge—Ge .

На ИК-спектрах пропускания (рис. 2) образцов CVD-композитов, помимо слабых полос валентных колебаний H_2O , сорбированной на матрице ($\sim 3470\text{ см}^{-1}$), проявляется полоса валентных колебаний SO_4 -групп при 1360 см^{-1} . Полоса собственных колебаний решетки YbIn_2Se_4 с трудом различима в области $200\text{—}250\text{ нм}$. В то же время для композита состава $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$ решеточные колебания достаточно четко выражены в области волновых чисел $320\text{—}330\text{ см}^{-1}$. Широкая полоса в области $400\text{ и }500\text{ см}^{-1}$, видимо, принадлежит оксосульфидной примеси ($\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$). Следует так-

же отметить наличие осцилляции, характерной для ИК-спектра наноструктурированных систем, присущей композиту $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$ в низкочастотном диапазоне ($> 1000\text{ см}^{-1}$). Другой его особенностью является весьма высокое значение пропускания и довольно слабая зависимость от длины волны (волнового числа), что также свойственно некоторым наноструктурированным системам [5]. Возможно, этот факт является

свидетельством достаточно успешного взаимодействия между составляющими данного CVD-композита уже в твердофазном состоянии.

Отсутствие данных об остатках после испарения композитов иттербиевая халькошпинель—германий не позволяет однозначно судить о механизме CVD-процессов при их термическом испарении в вакууме. Некоторую информацию об этом дают оценочные величины относительной летучести композитов. Из таблицы следует, что летучесть композита $\text{Yb}_3\text{S}_4\text{—Ge}$ является весьма низкой, что не позволило нанести покрытие достаточной толщины в несколько сот нанометров. Очевидно, это вызвано высокой энергией связей Yb(III)—S и Yb(II)—S , что обуславливает слабую способность к взаимодействию между составляющими композита по схеме:



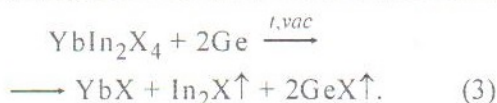
В случае композитов типа иттербий-инди-

Режимы испарения композитов и оптические и эксплуатационные свойства покрытий на кварцевой подложке на основе систем иттербиевая халькошпинель—германий

Система	Режим испарения		$d, \text{нм}$	$f \cdot 10^2$	n ($\lambda = 1000\text{ нм}$)	Адгезия	$P_{\text{мех. об.}}$ (группа)
	$I, \text{А}$	$\tau, \text{мин}$					
$\text{Yb}_3\text{S}_4\text{—Ge}$	110	9	30	3.0	2.36	+	3500 (0)
$\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$	105	6	121	59.6	2.94	+	4000 (0)
$\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$	90	4	361	104.3	3.18	+	4000 (0)

П р и м е ч а н и е. Температура подложки — 100°C ; d — физическая толщина; f — условная летучесть; P — механическая прочность.

евая халькошпинель—германий этого не наблюдается. Для них условная летучесть в десятки раз выше, чем для композита $\text{Yb}_3\text{S}_4\text{—Ge}$, что позволило нанести покрытия необходимой толщины. Следует отметить, что как и в случае композитов на основе халькошпинелей иного состава, анионная замена S на Se в халькошпинели приводит к заметному (почти в 2 раза) возрастанию летучести композита. Вероятнее всего, в случае индийсодержащих композитов летучесть обусловлена взаимодействием германия преимущественно с анионной частью халькошпинели по схеме:



Поскольку связи In—Se являются менее прочными по сравнению с In—S, взаимодействие германия с селенидом индия должно происходить легче, чем с сульфидом [13, 14].

Полученные из композитов иттербиевая халькошпинель—германий тонкопленочные покрытия практически не прозрачны в видимом диапазоне. Из данных, представленных в таблице, следует, что значения показателя преломления (n) наименьшие для покрытия, полученного испарением композита $\text{Yb}_3\text{S}_4\text{—Ge}$. Возможно, это обусловлено незначительной толщиной самого покрытия, при которой может наблюдаться явление наноструктурирования и, соответственно, "голубой" сдвиг. Что касается покрытий из других композитов — $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$ и $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$, то для них заметным становится возрастание n при анионной замене S на Se в халькошпинели. При этом их значения заметно выше по сравнению с покрытиями из чистых халькошпинелей, что свидетельствует о наличии в покрытии, кроме компонентов шпинели, также материала со значительно более высоким показателем преломления, а именно, нанокристаллического германия, значения n которого составляют 4.6 и более в исследуемом спектральном диапазоне [7].

Значения эксплуатационных характеристик покрытий вполне удовлетворительны: хорошая адгезия к подложке и высокая механическая прочность (на уровне группы 0) указывают на перспективность изученных композитов для применения в интерференционной оптике.

ВЫВОДЫ. Путем высокотемпературного спекания ($\sim 600^\circ\text{C}$) синтезированы CVD-компози-

ты состава $\text{YbYb}_3\text{S}_4\text{—Ge}$, $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$, $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$. Образцы композитов практически не прозрачны в видимом диапазоне спектра: он перекрывается полосой переноса заряда, максимум которой в ближнем ИК-диапазоне спектра смещается в длинноволновый диапазон при катионной замене Yb(III) на In и анионной замене S на Se в композите. Полосы валентных колебаний связей индий—халькоген лежат в области волновых чисел $320\text{—}330\text{ см}^{-1}$ для композита $\text{YbIn}_2\text{S}_4\text{—Ge}$ и $200\text{—}250\text{ см}^{-1}$ для $\text{YbIn}_2\text{Se}_4\text{—Ge}$. У последнего из них проявляется характерная осцилляция ИК-спектра в области ниже 1000 см^{-1} . Испытания образцов CVD-композитов методами термического испарения в вакууме позволили установить качественные закономерности в изменении их летучести в зависимости от катионного и анионного состава. Показатели преломления полученных тонкопленочных покрытий находятся в области $2.4\text{—}3.2$ ($\lambda = 1000\text{ нм}$), а механическая прочность соответствует группе 0.

РЕЗЮМЕ. Спінанням в інертній атмосфері синтезовані CVD-композити сполуки YbM_2X_4 ($\text{M} = \text{Yb, In}$; $\text{X} = \text{S, Se}$)—Ge. Досліджено їхні спектральні характеристики в широкому спектральному діапазоні — від УФ- до дальнього ІЧ-діапазону спектра. Встановлено вплив катіонного й аніонного заміщення в халькошпінелі на леткість композиту. Визначено показник заломлення і механічну міцність тонкоплівкових покриттів, отриманих термічним випаровуванням композитів у вакуумі.

SUMMARY. CVD-composites of YbM_2X_4 ($\text{M} = \text{Yb, In}$; $\text{X} = \text{S, Se}$)—Ge composition are synthesised by sintering in inert atmosphere. Their spectral characteristics in wide spectral interval from UV- to far IR-spectrum range are investigated. Influence of cation and anion substitution in chalcoshpinel on the volatility of composite is established. Refractive index and mechanical durability of the coatings obtained by thermal evaporation of composites in vacuum are determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та інші. // Фізика і хімія тв. тіла. -2011. -12, № 2. -С. 433—437.
2. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та інші. // Там же. -2012. -13, № 3. -С. 785—789.
3. Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Антонович В.П. та інші. // Вісн. Україн. матеріалознавчого товариства. -2012. -№ 1(5). -С. 89—98.

4. Пат. №81076 України МПК51G02B5/28 -Опубл. 25.06.2013; Бюл. № 12.
5. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та інші. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 10. -С. 91—95.
6. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р., Мозкова О.В. // Там же. -2014. -80, № 1. -С. 15—19.
7. Zinchenko V.F., Sobol' V.P., Sviridova O.V. // Phys. Chem. Solid State. -2012.-13, №1. -С. 197—200.
8. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. -М.: Металлургия. 1972.
9. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии: -М.: Металлургия, 1974. -Т. VI.
10. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та інші. // Фізика і хімія тв. тіла. -2014. -15, № 2. -С. 366—371.
11. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р., Стоянов А.О. // Укр. хим. журн. -2014. -80, № 8. -С. 96—100.
12. Зінченко В.Ф., Єфреюшина Н.П., Кочерба Г.І. та інші. // Фізика і хімія тв. тіла. -2001. -2, № 3. -С. 351—360.
13. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
14. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Магунов І.Р. та інші. // Вісн. Україн. матеріалознавчого товариства. -2014. -Вип. 7. -С.115—123.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 07.11.2014

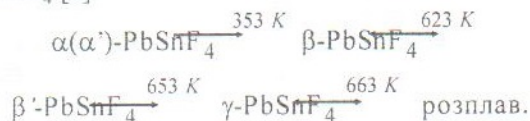
Ю.В.Погоренко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук

ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАФЛУОРОСТАНАТУ (II) ПЛЮМБУМУ (II)

Методами спектроскопії електрохімічного імпедансу та вольтамперометрії вивчено провідність полікристалічних зразків β - PbSnF_4 . Встановлено, що в температурному інтервалі 293—573 К дана сполука характеризується високою фтор-іонною провідністю ($2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ См/см) та низькими значеннями енергії активації рухливості аніонів фтору. В дослідженому інтервалі температур електронна провідність синтезованої сполуки на 2—2.5 порядки менша за іонну.

ВСТУП. Виконані останнім часом дослідження показали [1, 2], що тверді електроліти з іонною провідністю є перспективними матеріалами для створення принципово нових електрохімічних пристроїв. Дані матеріали використовують для розробки газових сенсорів, портативних джерел струму, іонселективних електродів, паливних елементів та ін.

Серед низки відомих сполук високою провідністю за іонами фтору характеризуються складні фториди плюмбуму (II) та стануму (II), зокрема PbSnF_4 [3—5]. Встановлено, що дана сполука існує в декількох модифікаціях, серед яких найкращі провідні властивості, притаманні β - PbSnF_4 [6]:



Переважає більшість досліджень присвячена вивченню фтор-іонної провідності даної сполуки. Так, у роботі [7] показано, що провідні властивості PbSnF_4 суттєво залежать від методів синтезу даної сполуки, температури та орієнтації монокристалу відносно кристалографічних осей. Проте для створення електрохімічних пристроїв з використанням твердих іонних електролітів не менш важливими характеристиками є величина електронної провідності та числа переносу за іонами фтору (t_{F^-}). Дана інформація є вкрай обмеженою і тому потребує експериментальних досліджень в цьому напрямку.

Метою виконаних досліджень є визначення вкладу електронної та діркової провідності в за-

гальну провідність твердого електроліту PbSnF_4 та встановлення чисел переносу іонів фтору.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Як вихідні речовини використовували $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ х.ч., NH_4F ч.д.а. та SnF_2 ч.д.а. Фторид плюмбуму (II) отримували методом осадження [8]. До розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в дистильованій воді поступово додавали незначний надлишок розчину NH_4F . Отриманий осад промивали та проводили декантацію декілька разів з наступним висушуванням при 353 К та прожарюванням при 723—773 К. У результаті отримували β - PbF_2 .

Тетрафлуоростанат (II) плюмбуму (II) одержували методом сплавлення. Ретельно подрібнені PbF_2 та SnF_2 сплавили в еквімолярних кількостях в платиновому посуді в атмосфері високочистого аргону, витримували при 500 °С протягом 20 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі до кімнатної температури.

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_α -випромінюванням в інтервалі кутів 10—80 град з шагом 0.02 град та експозицією 3 с. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм Match і UnitCell [9] та бази даних порошкових дифрактограм JCPDS.

Питому провідність PbSnF_4 досліджували мостовим методом за допомогою моста змінного струму Р5083 на частоті 70 кГц в інтервалі температур 293—573 К. В якості блокуючих електродів застосовували поліровані платинові пластини. Для досліджень використовували перетерті, спресовані, а потім відпалені при 573 К зразки діаметром 8 мм і товщиною 2.5—3 мм.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням:

$$\sigma = l/S \cdot R,$$

де l — товщина зразка; S — площа контакту; R — активний опір.

Електронну складову провідності досліджували поляризаційним методом Хебба–Вагнера [10] в електрохімічній комірці:



В якості катоду використовували суміш порошків нікелю, фториду нікелю та фториду кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1. Фторид кальцію додавали для усунення електродної поляризації. Анодом слугувала полірована платинова пластина. Термостатовану комірку ступінчато поляризували джерелом струму в інтервалі потенціалів 0.2–2.3 В. Струм, що проходив через комірку, вимірювали цифровим мультиметром ABM-4307.

Спектри імпедансу знімали в комірці з платиновими електродами за допомогою електрохімічного модуля Autolab-30, Ekochemie BV (Нідерланди), оснащеного модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10^{-3} – 10^6 Гц. Управління модулем проводили згідно з програмою Autolab 4.7 з наступною обробкою в пакеті Zview 3.3e.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що після сплавлення $\beta\text{-PbF}_2$ та SnF_2 утворюється β -модифікація PbSnF_4 (тетрагональна сингонія, пр.гр. $P4/nmm$) (рис. 1). Розраховані параметри елементарної комірки $a = 4.207$ та $c = 11.436$ Å відповідають табличним даним (PDF-2 № 35-1086).

Тетрагональна кристалічна структура PbSnF_4 є похідною від кубічного флюоритового упорядкування та містить послідовно розташовані катіони за схемою $\text{PbPbSnSnPbPb}...$ вздовж осі c [11]. Іонна провідність при кімнатній температурі реалізується за рахунок дифузії аніонів F^- у шарах Pb^{2+} – Sn^{2+} . При температурах, близьких до точки плавлення сполуки, аніонна міграція проявляється вже в різних шарах катіонів Pb^{2+} – Pb^{2+} , Pb^{2+} – Sn^{2+} , Sn^{2+} – Sn^{2+} [12].

Досліджені провідні властивості синтезованого $\beta\text{-PbSnF}_4$. Залежність питомої електропровідності від температури в координатах $\lg \sigma$ – $1/T$ представлена на рис. 2, крива 1. Вона характеризується двома прямолінійними ділянками з

незначним перегином при ~ 420 К. Розраховані енергії активації аніонної рухливості за рівнянням Арреніуса–Френкеля:

$$\sigma T = A \exp(-\Delta E_a/kT),$$

де A — передекспоненціальний множник; ΔE_a — енергія активації електропровідності; k — константа Больцмана.

Так, енергія активації аніонної рухливості в інтервалі температур 293–420 К складає 0.075, а в діапазоні 420–573 К — 0.145 еВ.

Електронну складову провідності визначали методом Хебба–Вагнера, поляризуючи комірку постійним струмом, меншим за потенціал розкладу самої сполуки.

Електронну провідність можна визначити за вольт-амперними характеристиками електрохі-

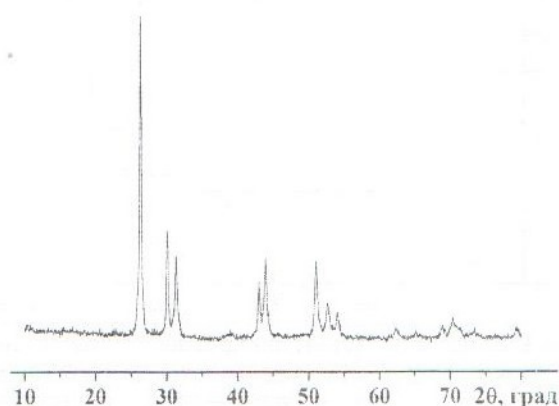


Рис. 1. Дифрактограма синтезованого $\beta\text{-PbSnF}_4$.

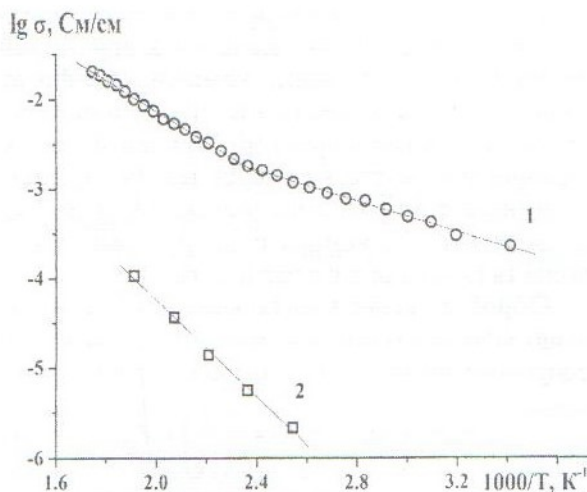


Рис. 2. Залежність питомої (1) та електронної (2) провідності $\beta\text{-PbSnF}_4$ від температури.

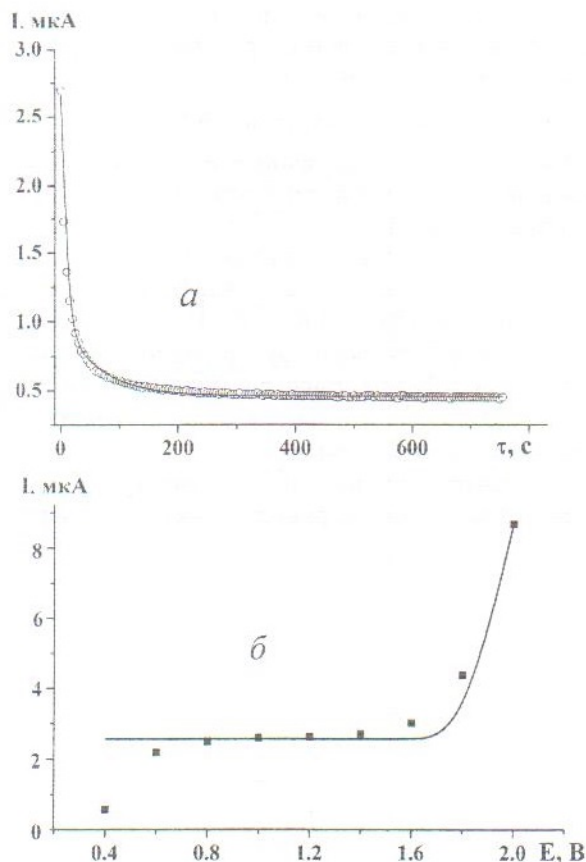


Рис. 3. Залежність струму, що проходить через комірку $\text{Ni}/\text{NiF}_2|\text{PbSnF}_4|\text{Pt}$, від часу поляризації (а) та прикладеної напруги (б) при $T = 453 \text{ K}$.

мічної комірки $\text{Me}/\text{MeF}_x|\text{електроліт}|\text{Pt}$, де Me/MeF_x — оборотний електрод відносно фторид-іонів, а Pt — блокуючий ідеально поляризуючий електрод. При поляризації комірки іони фтору рухаються до блокуючого електрода та накопичуються в анодному просторі. При цьому струм у комірниці зменшується та через деякий час досягає певного стаціонарного значення I_S (рис. 3, а), що залежить від концентрації рухливих електронів та (або) дірок в електроліті.

Обробка експериментальних даних показала, що залежності струму насичення від часу добре апроксимуються експоненціальним рівнянням:

$$I(\tau) = A_1 \exp\left(\frac{\tau}{\tau_1}\right) + A_2 \left(\frac{\tau}{\tau_2}\right) + I_S, \quad (1)$$

де I_S — струм насичення.

Струм, що протікає через комірку, можна виразити рівнянням [13, 14]:

$$I_s = I_n + I_p = \frac{RTS}{Fl} \left(\sigma_n \left[1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right] + \sigma_p \left[\exp\left(\frac{EF}{RT} - 1\right) \right] \right), \quad (2)$$

де σ_n та σ_p — питома електронна та діркова провідність; E — напруга поляризації; T — температура; R — універсальна газова стала; S — площа контакта; F — стала Фарадея; l — товщина електроліту.

Так, апроксимуючи експериментально отримані вольт-амперні залежності рівнянням (2), визначили електронну та діркову провідність (рис. 3, б). Аналіз отриманих результатів показав, що електронна провідність PbSnF_4 у напівлогарифмічних координатах $\lg \sigma$ — $1000/T$ представляє прямолінійну залежність (рис. 2, крива 2) та на 2–3 порядки менша за іонну провідність. Діркова ж провідність даної сполуки оцінюється при 453 K ще меншою величиною за електронну провідність ($\sigma_p = 1.7 \cdot 10^{-27}$).

Визначивши електронну провідність, можна розрахувати числа переносу аніонів фтору в синтезованій сполуці за співвідношенням:

$$t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma_n}{\sigma}. \quad (3)$$

З даних, представлених на рис. 4, видно, що числа переносу іонів фтору знижуються з підвищенням температури. Причому починаючи з 460 K спостерігається більш стрімке зменшення даної величини.

Додаткову інформацію щодо провідних властивостей твердих електролітів можна отримати

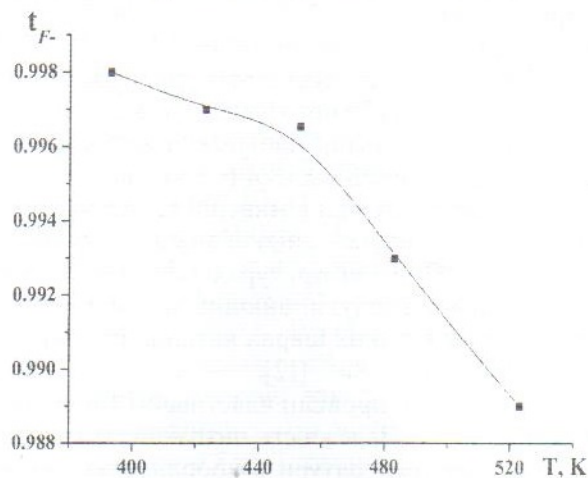


Рис. 4. Залежність чисел переносу іонів фтору від температури.

з моделювання даних електрохімічного імпедансу [15, 16]. Так, проведені імпедансні дослідження при різних температурах.

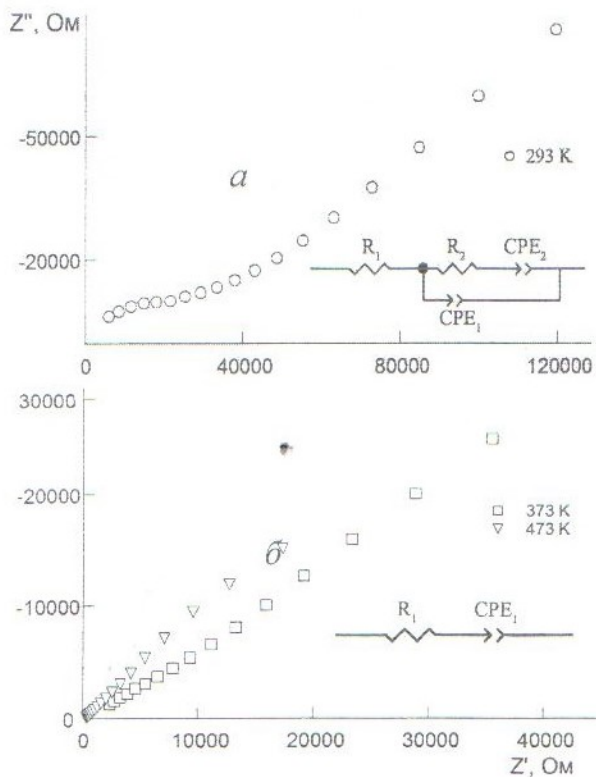


Рис. 5. Годографи імпедансу PbSnF_4 у координатах Найквіста при різних температурах та відповідні їм еквівалентні схеми.

За результатами спектроскопії електрохімічного імпедансу можна привести два типи годографів для полікристалічних зразків $\beta\text{-PbSnF}_4$. На спектрах імпедансу PbSnF_4 при 293 К виділяються дві області: у височастотній частині спектра розташовується півколо, що описує об'ємні властивості зразка, а в низькочастотній — спостерігається дуга, що характеризує блокуючу дію електродів. Еквівалентна схема для моделювання спектрів імпедансу PbSnF_4 при 293 К складається з наступних елементів: R_1 — активний опір електрода; CPE_1 — стадія входження іонів у подвійний електричний шар; CPE_2 — масоперенос (дифузія) іонів з об'єму до поверхні електрода; R_2 — опір електроліту (рис. 5,а). $CPE_2 \cdot T$ та $CPE_2 \cdot P$ є елементами частотно залежного імпедансу Варбурга.

При підвищенні температури змінюється ви-

гляд спектрів імпедансу і відповідних їм еквівалентних схем. Вище 373 К експериментальні годографи імпедансу твердого електроліту PbSnF_4 задовільно моделюються еквівалентною електричною схемою, що складається з двох послідовно з'єднаних елементів: R_1 та CPE_1 (рис. 5,б). При цьому елемент CPE_1 відповідає дифузійному імпедансу Варбурга, що характеризує кінетику адсорбції дефектів жорсткої кристалічної ґратки.

Таким чином, виконані дослідження показали, що $\beta\text{-PbSnF}_4$ характеризується досить низькою електронною провідністю, що більш ніж на два порядки величини менша за іонну. Числа переносу аніонів фтору в дослідженому інтервалі температур оцінюються значеннями, вищими за 0.99. Дані характеристики синтезованих сполук відповідають основним вимогам до твердих електролітів, які використовують для створення хімічних джерел струму та інших електрохімічних пристроїв.

РЕЗЮМЕ. Методами спектроскопії електрохімічного імпедансу і вольтамперометрії изучена проводимость поликристаллических образцов $\beta\text{-PbSnF}_4$. Установлено, что в температурном интервале 293—573 К данное вещество характеризуется высокой фтор-ионной проводимостью ($2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ См/см) и низкими значениями энергии активации подвижности анионов фтора. В исследованном интервале температур электронная проводимость синтезированного вещества на 2—2.5 порядка меньше, чем ионная.

SUMMARY. The conductivity of the polycrystalline samples $\beta\text{-PbSnF}_4$ was investigated by the electrochemical impedance spectroscopy and voltammetry. The compound has high fluoride-ion conductivity ($2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ S/cm) and low values — of the activation energy of the mobility of fluoride anions in the temperature range 293—573 K was found. The electronic conductivity of synthesized compound on 2—2.5 orders of magnitude smaller than the ions conductivity in the measured temperature range.

ЛІТЕРАТУРА

1. Иванов-Шуц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. -СПб.: Изд-во СПбГУ. 2010. -Т. 2.
2. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. -М.: Наука. 1986.
3. Collin A., Dene's G., Le Roux D. et al. // Int. J. Inorg. Materials. -1999. -1. -P. 289—301.
4. Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. // Solid State Ionics. -1981. -2. -P. 87—90.

5. Yoshiaki Ito, Takeshi Mukoyama, Shinzo Yoshikado // Ibid. -1995. -80. № 3-4. -P. 317-320.
6. Patro L.N., Hariharan K. // Ibid. -2013. -239. -P. 41-49.
7. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др. // Неорган. материалы. -2001. -37. № 11. -С. 1178-1182.
8. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. - М.: Госхимиздат, 1956.
9. The Collaborative Computational Projects. URL: [http:// www.ccp14.ac.uk](http://www.ccp14.ac.uk)
10. Wagner J.B., Wagner C. // J. Chem. Phys. -1957. -26. -P. 597.
11. Yoshiaki Ito, Takeshi Mukoyama // Solid State Ionics. -1994. -67. -P. 301-305.
12. Castiglione M., Madden P.A., Berastegui P., Hull S. // J. Phys.: Condens. Matter. -2005. -17. -P. 845-861.
13. Patterson J.W., Bogren E.C., Rapp R.A. // J. Electrochem. Soc. -1967. -114. -P. 752.
14. Fang W., Rapp R.A. // Ibid. -1978. -125. -P. 683.
15. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications / Ed. E.Barsoukov, J.R.Macdonald. -New York: Wiley, 2005.
16. Букун Н.Г., Укше А.Е. // Електрохімія. -2009. -45. № 1. -С. 13-27.

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

Надійшла 10.10.2014

Л.Л.Лысенко

ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ОЧИСТКЕ ПОЧВЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Проведено экспериментальное исследование закономерностей электроосмотического переноса порового раствора при электроочистке дерново-подзолистой почвы. Изучено влияние конструктивных особенностей системы, включающей электрохимически активную пористую диафрагму, на скорость и стабильность электроосмотического потока. Показано, что при использовании модификации, обеспечивающей интенсивную электроосмотическую промывку десорбирующим раствором почвы, загрязненной никелем, степень очистки и выход никеля по току увеличиваются почти в 2 раза по сравнению с обработкой в стандартных условиях.

ВВЕДЕНИЕ. В последние десятилетия наблюдается резкое увеличение объемов дисперсных систем, как природных, так и искусственных, в которых присутствуют вредные для здоровья человека вещества. В результате производственной и бытовой деятельности образуются и накапливаются миллионы тон отходов, содержащих различные органические соединения, тяжелые металлы, радионуклиды, что сопровождается загрязнением окружающей среды, в том числе почв. К интенсивно разрабатываемым в настоящее время методам, направленным на преодоление сложившейся ситуации, относится электроочистка, которая позволяет удалять широкий спектр загрязнений из дисперсных систем [1–5].

Принцип данного метода основан на движении вредных веществ под действием внешнего электрического поля. Основными транспортными процессами, возникающими при прохождении через дисперсию электрического тока, являются электромиграционный, электроосмотический и электрофоретический переносы, при этом вклад каждого из них в удаление ионогенных и неионогенных загрязнений существенно отличается. Движение заряженных тяжелых металлов и радионуклидов в основном определяется электромиграционной, а незаряженных органических соединений — электроосмотической составляющими. В частности, в работе [5] показано, что при электрообработке каолинита, загрязненного ионогенными примесями, соотношение скоростей электромиграционного и электроосмотического транспорта примерно равно 10, соответственно и вклад электроосмотического переноса в очистку

составляет около 10 %. Однако при удалении, в частности, тяжелых металлов электроосмос, помимо транспортной, может выполнять и другие функции.

Основная часть тяжелых металлов, присутствующих в почве, находится не в водорастворимой форме, а закреплена в твердых фазах, поэтому для эффективного проведения очистки необходимо обеспечить их подвижность, то есть осуществить перевод сорбированных тяжелых металлов в поровый раствор. В этом случае наличие электроосмотического потока может быть использовано для доставки десорбирующих реагентов к местам локализации тяжелых металлов.

Помимо этого, в результате электроосмотического движения поровой жидкости происходит осушение обрабатываемой почвы со стороны анода (частицы почвы в основном характеризуются отрицательным электрокинетическим потенциалом, следовательно, электроосмос направлен от анода к катоду), что приводит к возникновению неоднородной электропроводности и, соответственно, ухудшению условий для удаления тяжелых металлов. Поддержание влажности на определенном равномерном уровне за счет обеспечения стабильного электроосмотического потока, подпитываемого извне, должно оказывать положительное влияние на процесс очистки.

Сказанное выше позволяет предположить, что интенсификация каким-либо способом электроосмотического переноса будет способствовать повышению эффективности электрообработки. При этом помимо непосредственного увеличения степени очистки также могут быть сниже-

ны энергозатраты на удаление тяжелых металлов, если интенсификация осуществляется не за счет изменения общей напряженности электрического поля. Исследованию такой возможности и посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Способы интенсификации электроосмоса. Добиться увеличения электроосмотической промывки очищаемой почвы можно различными путями. Скорость электроосмоса прямо пропорциональна величине электрокинетического потенциала частиц обрабатываемой почвы и напряженности электрического поля [6]. Одним из основных способов увеличения электрокинетического потенциала частиц почвы и, соответственно, скорости электроосмоса является регулирование pH межпочвенного раствора. Для большинства почв это происходит с ростом pH [3, 7].

В случае удаления тяжелых металлов такой подход неприемлем. Это связано с тем, что для успешного проведения очистки необходимо, как минимум, обеспечить электромиграционную подвижность металлов, то есть их нахождение в ионной форме, при высоких же значениях pH порового раствора ионы металлов переходят в гидроксоформу, выпадают в осадок и перестают двигаться под действием электрического поля.

Другим способом, увеличивающим значение электрокинетического потенциала, является использование растворов хелатирующих агентов — 1-гидроксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ), этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) или лимонной кислоты [8, 9]. Однако дополнительное введение в обрабатываемую почву таких реагентов представляется нецелесообразным с экологической точки зрения.

Альтернативой изложенному выше может служить конструктивный подход к решению поставленной задачи, а именно, увеличение объема электроосмотической промывки обрабатываемой почвы за счет установки элементов, которые будут создавать в системе дополнительный, более интенсивный электроосмотический поток. К таким объектам относятся, например, пористые электрохимически активные диафрагмы, характеризующиеся высоким значением электрокинетического потенциала и, соответственно, скорости электроосмоса. В работах [10, 11] представлены результаты исследований нестационарных процессов, протекающих в системе ионообменные

мембраны—диафрагма—ионит, рассмотрены вопросы поляризации отдельных составляющих и ее влияния на закономерности электроосмотического транспорта. Полученные данные показали, что при наличии зоны контакта между пористой диафрагмой и слоем катионита, расположенной с катодной стороны диафрагмы, удается получить устойчивый электроосмотический поток, скорость которого выше, чем сумма скоростей через отдельно взятые диафрагму и катионит. Результаты исследований указывают на возможность применения таких систем для интенсификации электроочистки почв за счет обеспечения стабильной электроосмотической промывки.

Методика эксперимента. Объектом изучения закономерностей электроосмотического потока через почву, а также его влияния на удаление из нее тяжелых металлов была дерново-подзолистая почва, загрязненная никелем.

Химические характеристики исследуемой почвы определяли по стандартным методикам [12]: величина pH водной вытяжки составила 5.84, pH солевой вытяжки — 4.57, полная обменная емкость — 17.3 мг-экв/100 г, часть которой приходится на обменный водород — 9.23 мг-экв/100 г, общее содержание органических веществ — 2.4 %. Электрокинетический потенциал: -3 мВ.

Загрязнение почвы имитировали, обрабатывая ее раствором сульфата никеля. Никель выбран в качестве загрязняющего вещества, поскольку он в больших количествах встречается в промышленных выбросах и относится к группе из семи наиболее токсичных тяжелых металлов. Для определения никеля, содержащегося в почве, его экстрагировали 0.1 н. раствором соляной кислоты, после чего проводили атомно-абсорбционный анализ. Исходная концентрация никеля — 160 мкг/г почвы.

Раствором, десорбирующим никель из почвы в процессе электрообработки, был 0.001 N раствор серной кислоты. Концентрация выбрана в соответствии с результатами исследований, приведенными в работе [13]. Для обеспечения электроосмотической промывки применяли пористые электрохимически активные диафрагмы из поливинилхлорида (ПВХ) и электрокорунда со следующими характеристиками: электрокинетический потенциал: -38 и -55 мВ; общая пористость: 0.33 и 0.31; средний радиус пор: 7.6 и 5.6 мкм соответственно.

Для проведения экспериментов, в зависимости от требуемых условий, использовали разные модификации установки, общая схема которой приведена на рис. 1.

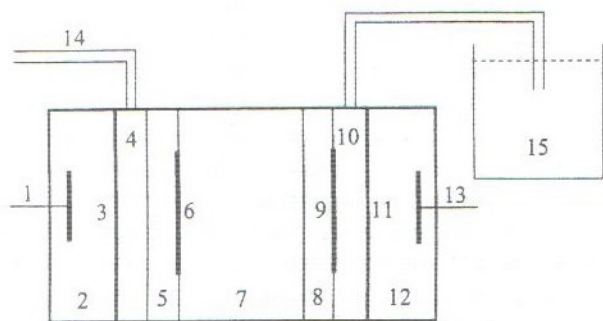


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – катод; 2 – катодная камера; 3 – катионообменная мембрана; 4 – камера отвода раствора; 5 – дополнительная камера; 6 – диафрагма; 7 – центральная камера; 8 – дополнительная камера; 9 – диафрагма; 10 – камера подвода раствора; 11 – анионообменная мембрана; 12 – анодная камера; 13 – анод; 14 – отсчетная трубка; 15 – компенсационная емкость.

В центральную камеру 7 вносили исследуемую дерново-подзолистую почву, увлажнение осуществляли из расчета 0.35 см^3 десорбирующего раствора на 1 г почвы. Камеры 4, 5, 8, 10 и компенсационную емкость 15 заполняли десорбирующим раствором. Катионит КУ-2-8 загружали в дополнительные камеры 5 и 8. Через электродные камеры 2 и 12 прокачивали 0.1 N раствор NaNO_3 . Компенсационная емкость 15 служила для подачи промывного увлажняющего раствора в обрабатываемую почву, а также для исключения влияния гидростатического давления на измеряемый электроосмотический поток.

Сравнительную оценку работы установки для различных вариантов сборки осуществляли в гальваностатическом режиме, поскольку в этом случае напряженность электрического поля на участке обрабатываемой почвы зависела только от ее сопротивления, а количество электричества, прошедшего через электрохимическую ячейку, было одинаково для всех модификаций.

Исследование и анализ электроосмотического транспорта тяжелых металлов. На первом этапе исследований были проведены эксперименты, позволяющие оценить возможность увеличения скорости электроосмотического потока через обрабатываемую почву. Для интенсификации элек-

троосмоса использована диафрагма из ПВХ.

В качестве базового выполнен эксперимент с применением модификации установки, не включающей в себя диафрагму. При измерениях камеры 4 и 10 отделяли от камеры 7 прокладками из полисульфоновой ткани, не создающей собственный электроосмотический поток (без камер 5 и 8). Полученные данные показали, что электроосмотический перенос через исследуемую почву достаточно мал (рис. 2, а, кривая 1), что соответствует небольшому значению электрокинетического потенциала.

При установке в систему со стороны катода диафрагмы 6 (дополнительная камера 8 и диафрагма 9 отсутствовали) скорость электроосмотической промывки обрабатываемой почвы увеличилась примерно в 170 раз (рис. 2, б, кривая 2). Загрузка в дополнительную камеру 5 катионита, то есть создание зоны контакта между пористой диафрагмой и катионитом, в соответствии с данными работ [10, 11], позволила добиться дальнейшего роста электроосмоса (рис. 2, б, кривая 3).

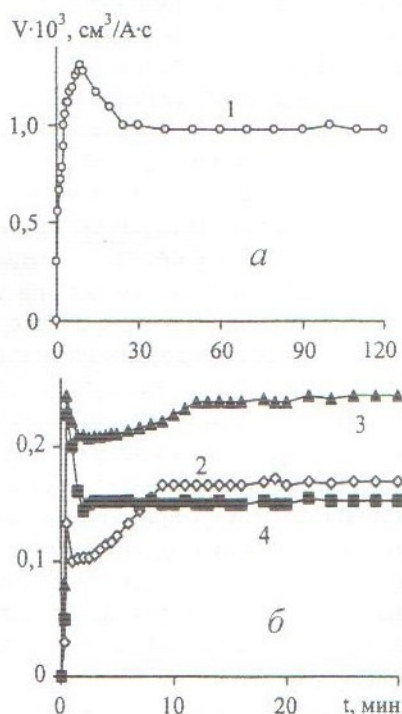


Рис. 2. Зависимость скорости электроосмоса от времени обработки в системе без диафрагмы (а) и с диафрагмой, установленной со стороны катода (б). 1, 2 – без катионита; 3, 4 – с загрузкой катионита. Сила тока равна 5 (1–3) и 3 (4) мА.

Естественно, что скорость электроосмоса тем выше, чем больше величина тока через систему и, соответственно, величина падения напряжения на электродах (рис. 2, б, кривые 3 и 4). При этом следует отметить, что сочетание пористой диафрагмы и катионита при силе тока 3 мА позволяет достичь скорости электроосмоса, близкой к той, которую создает только пористая диафрагма при силе тока 5 мА.

Полученные результаты подтвердили, что использование в установке для электроочистки дополнительных элементов, обеспечивающих устойчивый электроосмотический поток, позволяет увеличить объем порового раствора, прокачиваемого через обрабатываемую почву.

Как было сказано выше, увеличение интенсивности электроосмотической промывки почвы должно привести к повышению эффективности очистки от тяжелых металлов за счет положительного влияния трех ее составляющих: прокачки через очищаемую почву десорбирующего раствора; поддержания оптимального для электрообработки значения влажности почвы; непосредственного электроосмотического транспорта тяжелых металлов.

Проведенные исследования [13] показали, что при использовании в качестве исходного десорбирующего реагента раствора кислоты с достаточно низким рН (1.5) эффективность очистки снижается в результате конкурирующего переноса водород-ионов и, соответственно, значительного возрастания энергозатрат на удаление никеля. Целесообразным в этом случае представляется применение более высоких значений рН, притом, что полнота десорбции будет обеспечиваться именно за счет постоянной электроосмотической прокачки промывного раствора.

Поддержание оптимального значения влажности почвы по всему обрабатываемому объему позволит обеспечить однородную электропроводность, а значит избежать возникновения осушенных участков, сопровождающегося увеличением падения напряжения и, соответственно, ростом энергозатрат.

В этой связи изучено влияние конструктивных особенностей установки с пористыми электрохимически активными диафрагмами на массоперенос ТМ в почве. Для достижения большей эффективности очистки применяли диафрагму из электрокорунда, характеризующуюся

более высоким значением электрокинетического потенциала, а следовательно, и скорости электроосмоса, по сравнению с диафрагмой из ПВХ.

В качестве базового выполнен эксперимент по удалению никеля из почвы, не предусматривавший интенсификации электроосмотического потока, то есть без установки диафрагмы. В результате 4-часовой обработки при токе 3 мА степень очистки составила 14.3, выход никеля по току — 4.1 %. Установка диафрагмы со стороны катода и заполнение дополнительной камеры 5 катионитом в первые 30 мин обработки, как и в аналогичном случае с диафрагмой из ПВХ (рис. 2, кривая 4), позволяет обеспечить скорость электроосмоса (рис. 3, кривая 1), значительно превышающую таковую непосредственно через почву (рис. 2, кривая 1). Однако при дальнейшей обработке электроосмотический поток снижается почти до нуля (рис. 3, кривая 1). Рассмотрим, чем в данном случае обусловлено его поведение.

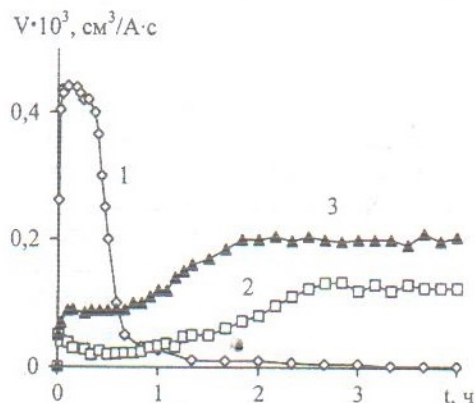


Рис. 3. Зависимость скорости электроосмоса от времени обработки при силе тока 3 мА с диафрагмой, установленной: 1 — со стороны катода, катионит в добавочной камере 5; 2 — со стороны анода без катионита; 3 — со стороны анода, катионит в добавочной камере 8.

Поскольку по отношению к диафрагме из электрокорунда почва является практически незаряженной, электроосмос, обеспеченный зарядом диафрагмы, должен создать некоторое давление, которое вызывает гидродинамическое течение через почву, суммирующееся с существующим в ней слабым электроосмотическим течением. В стационарном режиме достигаемый эффект может быть оценен по формуле для коэффициента K , характеризующего изменение скорости течения жидкости из активной (заряженной) в пассивную (не-

заряженную) диафрагму [6]:

$$K = \frac{\beta_{\text{п}} R_{\text{пу}}^2 I_{\text{а}}}{\beta_{\text{п}} R_{\text{п}}^2 I_{\text{п}} + \beta_{\text{а}} R_{\text{а}} I_{\text{а}}}, \quad (1)$$

где $\beta_{\text{а,п}}$, $I_{\text{а,п}}$, $R_{\text{а,п}}$ — пористость, толщина и радиус пор активной (а) и пассивной (п) диафрагмы.

Учитывая, что размер пор почвы значительно меньше размера пор диафрагмы, а толщина ее слоя, наоборот, значительно больше толщины диафрагмы, из этой формулы следует, что в стационарном режиме электроосмотический поток в системе будет не очень большим и должен составить в зависимости от степени уплотнения почвы от 2—3 до 20 % от величины электроосмоса, характерной для одной диафрагмы.

В отличие от стационарного режима, для которого получена формула (1), при установке диафрагмы со стороны катода процесс не выходит на стационарный режим, причем основным фактором нестационарности является быстро возникающая область осушки почвы со стороны катода. На начальном этапе наблюдается существенный рост скорости течения, связанный с тем, что ее достаточно большой электрокинетический потенциал обеспечивает не только интенсивный электроосмос через саму диафрагму, но и быстрый отвод жидкости из почвы. Однако, поскольку электроосмос через почву из-за ее низкого электрокинетического потенциала не успевает обеспечить необходимый подвод порового раствора, вскоре недалеко от диафрагмы появляется осушенная область, что приводит к практически полному затуханию электроосмоса в системе.

Определение остаточного никеля показало, что в этом случае в основном произошло его перераспределение по длине обрабатываемой почвы, поскольку образовавшаяся зона осушки препятствовала удалению никеля из прикатодного пространства.

В этой связи установка модифицирована следующим образом: пористая диафрагма 9 была расположена со стороны анода, со стороны катода почву от камеры отвода отделяли полисульфоновою тканью. В этом случае электроосмотический поток, обусловленный зарядом диафрагмы, проникает в прилегающие к ней слои почвы, предотвращая локальную осушку и тем самым положительно влияя на распределение напряжения в ячейке, способствуя росту интеграль-

ного течения жидкости через исследуемую систему.

Через некоторое время после начала обработки процесс выходит на стационарный режим, при котором скорость электроосмоса (рис. 3, кривая 2) укладывается в интервал, определяемый формулой (1). Таким образом, при данной компоновке системы осуществляется прокачка промышленного раствора по всему объему обрабатываемой почвы, что должно создать условия для проведения эффективной очистки.

Действительно, наличие устойчивого электроосмотического потока, приводящее к дополнительному увлажнению и промывке почвы десорбирующим раствором, за 4 ч обработки обеспечило степень очистки, равную 20.6 %, что примерно на 6 % больше, чем степень очистки в варианте без пористой диафрагмы. При этом и выход по току никеля увеличился с 4.1 до 5.9 %.

Как было показано выше, дальнейшей интенсификации электроосмотического потока можно добиться за счет размещения с катодной стороны диафрагмы слоя катионита (рис. 2, б, кривые 2 и 3). Действительно, в присутствии в дополнительной камере 8 катионита скорость электроосмоса в системе возросла примерно в 1.5 раза (рис. 3, кривая 3), что позволило увеличить степень очистки до 23.7, а выход никеля по току — до 6.8 %. Сравнение двух последних результатов, по-видимому, говорит о том, что объем электроосмотической промывки имеет какое-то оптимальное значение и обрабатываемая почва не требует излишнего увлажнения. Естественно, что при увеличении времени электрообработки степень удаления никеля возрастет, что подтверждают результаты, полученные при электроочистке почв от других ионогенных загрязнений [14, 15].

Помимо изложенного выше, электроочистка может быть усовершенствована за счет исключения из процесса обработки привносимого извне раствора кислоты. Необходимые для создания кислого pH порового раствора водород-ионы могут доставляться в почву из анодной камеры, где они генерируются в результате электрохимических реакций, при этом компенсационная емкость заполняется неагрессивным раствором минеральной соли. В этом случае в схеме установки со стороны анода должна отсутствовать анионообменная мембрана. Количество водород-ионов, попадающих в обрабатываемую почву, можно варьировать, используя электро-

гидродинамический метод регулирования pH порового раствора, описанный в работах [15, 16].

ВЫВОДЫ. Таким образом, предпринятые конструкционные изменения в системе, а именно установка пористой электрохимически активной диафрагмы со стороны анода с прилежащим к ней слоем катионита и электрохимически неактивной диафрагмы (полисульфоновой ткани) со стороны катода, позволили почти в два раза увеличить степень очистки почвы при соответствующем снижении энергозатрат на удаление никеля. Повышение эффективности электрообработки достигнуто за счет создания устойчивого электроосмотического потока, обеспечившего дополнительный транспорт никеля при поддержании оптимальной влажности обрабатываемой почвы.

РЕЗЮМЕ. Проведено експериментальне дослідження закономірностей електроосмотичного переносу порового розчину при електроочистці дерново-подзолистого ґрунту. Вивчено вплив конструктивних особливостей системи, яка включає електрохімічно активну пористу діафрагму, на швидкість та стабільність електроосмотичного потоку. Показано, що при використанні модифікації, яка забезпечує інтенсивну електроосмотичну промивку десорбуючим розчином ґрунту, забрудненого нікелем, ступінь очистки та вихід нікелю по струму збільшуються майже в 2 рази у порівнянні з обробкою в стандартних умовах.

SUMMARY. An experimental investigation of the regularities of the electroosmotic transport of pore solution at electrocleaning sod-podzol soil is conducted. The effect of the structural features of the system, comprising an electrochemically active porous diaphragm, on the rate of electroosmotic flow and stability is studied. It is shown that using a modification, which provides the intensive washing of soil contaminated with nickel by

electroosmotic desorbing solution, increases the degree of purification and the nickel component of current by almost 2 times in comparison with standard processing conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yeung A.T., Gu Y.-Y. // J. Hazardous Materials. -2011. -195. -P. 11—29.
2. Virkutyte J., Sillanpaa M., Latostenmaa P. // Sci. Total Environ. -2002. -289. №1-3. -P. 97—121.
3. Saichek R.E., Reddy K.R. // Critical Rev. Environ. Sci. and Technol. -2005. -35, № 2. -P. 115—192.
4. Yuan C., Weng C.-H. // Chemosphere -2006. -65, № 1. -P. 88—96.
5. Аббруцезе К., Корнилович Б.Ю., Мищук Н.А. и др. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 3. -С. 247—259.
6. Тихомолова К.П. Электроосмос. -Л.: Химия, 1989.
7. Saichek R.E., Reddy K.R. // Chemosphere. -2003. -51, № 4. -P. 273—287.
8. Popov K., Kolosov A., Ermakov Yu. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2004. -244, № 1. -P. 25—29.
9. Колосов А.Ю., Попов К.И., Шабанова Н.А. и др. // Журн. прикл. химии. -2001. -74, вып. 4. -С. 613—617.
10. Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Несмеянова Т.А., Баранова Н.О. // Укр. хим. журн. -2013. -79, № 5-6. -С. 42—50.
11. Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Несмеянова Т.А. // Коллоид. журн. -2013. -75, № 6. -С. 754—762.
12. Ариушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. -М.: Изд-во Москов. гос. ун-та, 1970.
13. Лысенко Л.Л., Пономарев М.И., Корнилович Б.Ю., Демченко В.Я. // Химия и технол. воды. -2001. -23, № 5. -С. 520—530.
14. Sawada A., Mori K., Tanaka S. et al. // Waste Management. -2004. -24, № 5. -P. 483—490.
15. Мищук Н.А., Лысенко Л.Л. // Коллоид. журн. -2009. -71, № 1. -С. 84—93.
16. Лысенко Л.Л., Мищук Н.А., Рында Е.Ф. // Химия и технол. воды. -2011. -33, № 3. -С. 243—255.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 25.07.2014

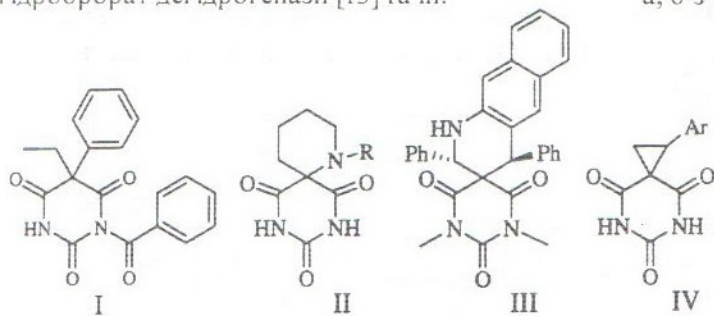
УДК 547.854.5+54.057

Н.І.Кобижча, В.М.Головатюк, Ю.В.Безуглий, В.І.Кашковський

СПРЯМОВАНИЙ СИНТЕЗ НОВИХ СПІРОЦИКЛОАЛКЕНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ N-АРИЛ-N'-АЛКІЛ-2,4,6-ПІРИМІДИНТРІОНІВ РЕАКЦІЯМИ МЕТАТЕЗИСУ ІЗ ЗАКРИТТЯМ ЦИКЛУ

Реакціями метатезису із закриттям циклу синтезовано нові 5-спіро-N-арил-N'-алкіл-2,4,6-піримідинтріони. Згідно із прогнозом біологічної активності сполук, зробленим за допомогою програми Prediction of Activity Spectra for Substances, одержані речовини з високою ймовірністю можуть виявитися інгібіторами тестостерон-17 β -гидрогенази (НАДФ+), стимуляторами функції нирок, інгібіторами АТФази протеасоми та протиекземними засобами.

ВСТУП. Ефективним підходом до пошуку нових біологічно активних речовин є стратегія спрямованого синтезу, яка передбачає вибір базового структурного блоку та його наступну оптимізацію [1]. В якості такого структурного блоку нами було обрано піримідин-2,4,6(1H,3H,5H)-тріоновий цикл, на основі якого синтезовано чимало відомих лікарських препаратів, наприклад сполука I [2–4]. Зокрема, нас зацікавили 5-спіро-піримідинтріони, які останнім часом досить інтенсивно досліджуються [5–7]. Низка сполук типу II запатентована в якості інгібіторів металопротейназ [8–10], піримідинспірохінолін (III) проявляє антибактеріальні властивості [11, 12], серед похідних загальної формули (IV) є інгібітори дигідроорат дегідрогенази [13] та ін.



Реакції метатезису із закриттям циклу (RCM), як унікальний сучасний інструмент конструювання органічних молекул, дозволяють синтезувати нові 5-спіропіримідинтріони з високими виходами [14, 15]. Крім того, сполуки, що утворюються в подальшому, можуть бути функціоналізовані різними групами, оскільки в молекулі за-

лишається подвійний зв'язок. Нещодавно ми повідомляли про одержання сульфоланільмисних 5-спіропіримідинтріонів [16], проте за даними комп'ютерної програми PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) сполуки з арильними замісниками більш перспективні з точки зору біологічної активності. Тому метою нашого дослідження було вивчення можливостей синтезу низки N-арил-N'-алкіл 5-спіро-2,4,6-піримідинтріонів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Нові 5,5-діалілпіримідинтріони (вихідні речовини для проведення реакцій RCM) було отримано конденсацією відповідних сечовин (V а, б) з діалілмалоновим естером (VI) у присутності алкоголяту натрію. Взаємодією сполук VII а, б з відповідними алкілюючими агентами (VIII а–г) в сухому ацетонітрилі з еквімолярною кількістю K_2CO_3 синтезовано N,N'-дизаміщені похідні 5,5-діалілпіримідинтріонів (IX а–г, X а–г) (схема 1) з виходами в межах 75–80 %.

5-Аліл-5-металілпіримідинтріони (XII а, б) отримано алкілюванням відповідних 5-аліл-2,4,6-піримідинтріонів (XI а, б) 3-хлоро-2-метил-1-пропеном у присутності еквівалентної кількості калій третбутоксиду в абсолютному диметилформаміді протягом 4–5 год при температурі 60 °C (схема 2). Вихідні 5-аліл-2,4,6-піримідинтріони (XI а, б) синтезовано конденсацією відповідних сечовин з моноалілмалоновим естером у присутності алкоголяту натрію при температурі 150 °C в запаяній ампулі.

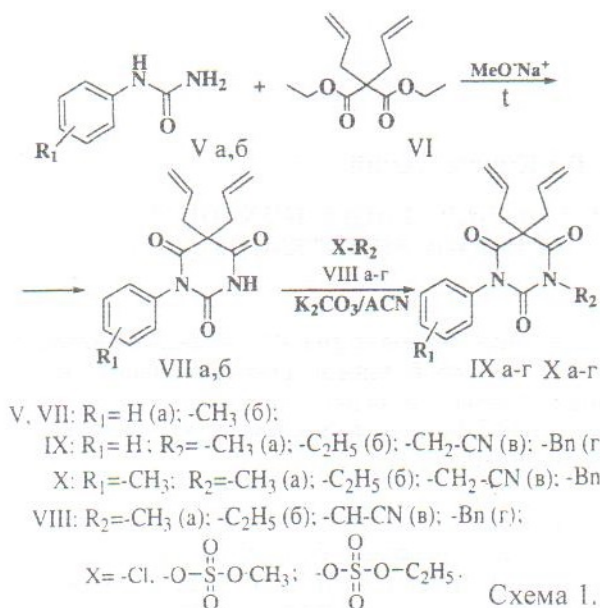


Схема 1.

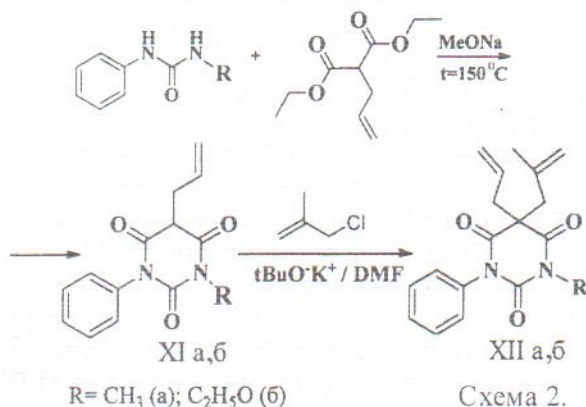


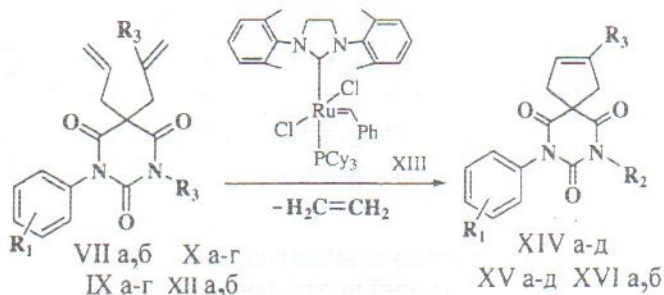
Схема 2.

Продукти (VII а, б, IX а–г, X а–г та XI а, б) без подальшої додаткової очистки вводили в реакцію метатезису із закриттям циклу (схема 3).

У попередній роботі [16] ми зазначали, що для проведення реакції метатезису із закриттям циклу необхідно застосування рутенійкарбенового комплексу Граббса–Ховейди III покоління. Однак у роботі [14] повідомляється про можливість таких перетворень за допомогою фосфіновмісних каталізаторів Граббса I та II покоління. Тому нами здійснені дослідження, спрямовані на підбір оптимальних умов проведення RCM з використанням рутенієвого комплексу Граббса II покоління, оскільки він є доступнішим та дешевшим за бесфосфіновий каталізатор. Встановлено, що про-

ведення реакції протягом 12 год з використанням 3 % мол. каталізатора (XIII) в системі розчинників толуен–дихлороетан (1:1) в атмосфері сухого аргону за нормальних умов з подальшим підігріванням реакційної суміші протягом 2–3 год при температурі 60 °C дозволяє одержати нові 5-спіро-2,4,6-піримідинтріони (XIV а–д, XV а–д, XVI а, б) з виходами 81–91 % (схема 2, таблиця). Згідно із прогнозом біологічної активності, отриманим за допомогою програми Prediction of Activity Spectra for Substances, одержані сполуки можуть бути інгібіторами тестостерон-17бета-дегідрогенази (НАДФ+), стимуляторами функції нирок, інгібіторами АТФази протеасоми, протиекземними засобами та використовуватися в офтальмології (фосфатидилхолін–ретинол О–ацилтрансфераза) (таблиця).

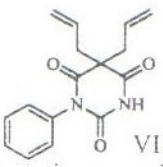
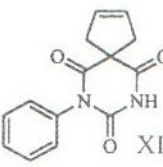
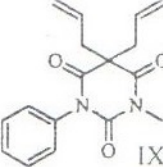
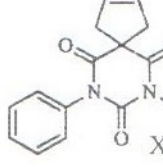
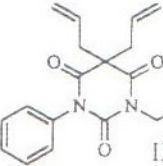
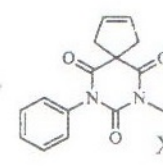
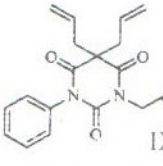
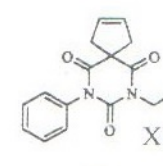
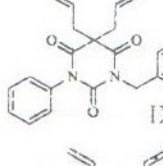
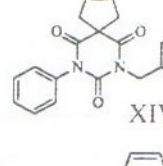
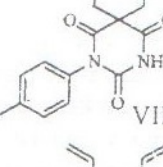
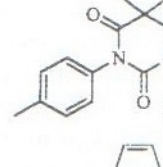
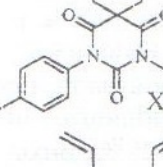
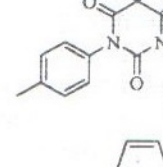
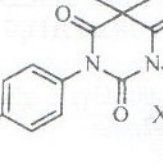
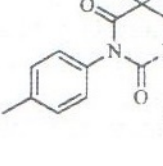
Будова та чистота проміжних (VII а, б, IX а–г, X а–г, XII а, б) та кінцевих продуктів (XIV а–д, XV а–д, XVI а, б) підтверджені даними спектроскопії ЯМР ^1H та елементного аналізу. На утворення спіроциклічних похідних (XIV а–д, XV а–д, XVI а, б) вказує зникнення сигналів протонів, характерних для діалкенільних похідних (VII а, б, IX а–г, X а–г, XII а, б) та поява нових сигналів протонів циклопентенового кільця. Характер зміни вигляду спектрів проілюстровано на прикладі сполук IX а та XIV а. Зокрема, в ЯМР ^1H спектрі вихідної сполуки IX а присутні характеристичні сигнали двох протонів кінцевих $\text{CH}_2=$ в області 5.68 і чотирьох протонів в області 5.17 м.ч. (рис. 1), а в спектрах спіроциклічної сполуки XIV а (рис. 2) дані зсуви зникають і з'яв-

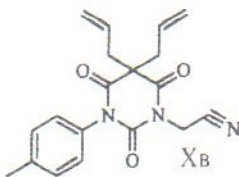
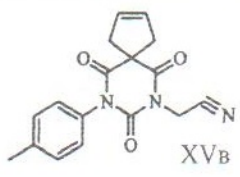
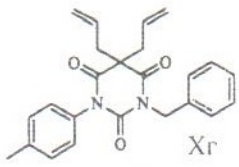
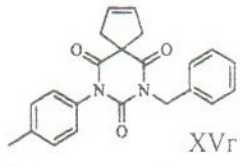
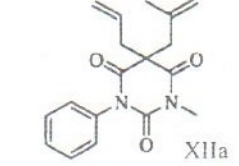
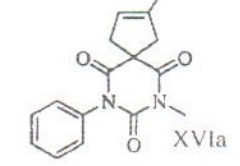
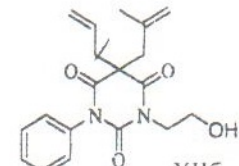
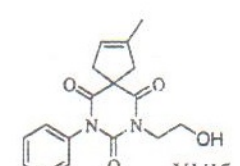


IX: XIV: $R_1 = \text{H}$; $R_3 = \text{H}$;
 $R_2 = -\text{CH}_3$ (а); $-\text{C}_2\text{H}_5$ (б); $-\text{CH}_2\text{CN}$ (в); $-\text{Bn}$ (г); $-\text{H}$ (д);
 X: XV: $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_3 = \text{H}$;
 $R_2 = -\text{CH}_3$ (а); $-\text{C}_2\text{H}_5$ (б); $-\text{CH}_2\text{CN}$ (в); $-\text{Bn}$ (г); $-\text{H}$ (д);
 XVI: $R_1 = -\text{CH}_3$; $R_3 = -\text{CH}_3$;
 $R_2 = -\text{CH}_3$ (а); $-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (б).

Схема 3.

Імовірна біологічна активність продуктів метатезису за розрахунками програми PASS

Вихідна речовина	Продукт метатезису	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Вид біологічної дії (РА). % *				
				1	2	3	4	5
 VIIa	 XIVд	83	193–195	84.8	31.3	65.8	56.0	48.5
 IXa	 XIVa	84	135–136	72.3	—	69.5	—	—
 IXб	 XIVб	85	129–130	70.8	80.3	69.0	—	73.5
 IXв	 XIVв	81	196–197	57.7	30.7	62.3	34.2	44.4
 IXг	 XIVг	91	149–150	70.2	—	67.6	41.5	51.5
 VIIб	 XVд	88	175–180	84.7	—	64.9	66.7	49.6
 Xa	 XVa	90	151–152	72.0	—	68.8	56.3	49.6
 Xб	 XVб	84	97–99	69.5	76.7	68.0	63.6	73.6

Вихідна речовина	Продукт метатезису	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Вид біологічної дії (РА), % *				
				1	2	3	4	5
		85	200–201	57.3	—	61.4	52.8	45.4
		81	169–170	65.3	—	67.2	55.6	50.5
		84	Масло	64.5	—	66.6	64.1	45.0
		85	Масло	54.4	40.8	60.6	69.3	51.5

* 1 — інгібітор тестостерон-17 β -дегідрогенази (НАДФ+); 2 — інгібітор АТФази протеасоми; 3 — стимулятор функції нирок; 4 — протиекземна дія; 5 — фосфатидилхолін-ретинол О-ацилтрансфераза.

ляються нові сигнали двох протонів, розташованих біля подвійного зв'язку циклопентанового кільця при 5.64 м.ч. (у випадку сполук XVI a та XVI б з'являється сигнал одного протона в області 5.22 м.ч.)

Сpektри ЯМР на ядрах ^1H зняті на приладі Varian Mercury-400 з робочою частотою 400 МГц у розчинах $\text{DMSO}-d_6$ або CDCl_3 , внутрішній стандарт — ТМС.

Сполуки Va, б та VI синтезовані за описаними раніше в літературі методиками [17, 18].

5,5-Діаліл-1-фенілпіримідин-2,4,6-(1H,3H,5H)-трион (VII a). У попередньо приготований розчин метилату натрію (0.072 моль металічного натрію та 22 г метанолу) додавали 8.82 г діалілмалонового естеру (0.036 моль) та 5 г сечовини (0.036 моль). Реакційну масу нагрівали з поступовою

відгонкою спирту до 80–85 $^\circ\text{C}$. Коли температура реакційної маси досягне 85–86 $^\circ\text{C}$, відгонку припиняли та продовжували кип'ятіння суміші із холодильником протягом 4 год при температурі 85–90 $^\circ\text{C}$. Після цього в охолоджену до кімнатної температури реакційну масу додавали 25 мл води. Осад, що не розчинився, відфільтровували, фільтрат підкислювали 10%-м розчином соляної кислоти до рН 4. Кристали продукту, що утворилися, відфільтровували, промивали невеликою кількістю холодного спирту і висушували на повітрі при 20–25 $^\circ\text{C}$. Вихід продукту складав 7.6 г (75 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2.81 м (4H), 5.30 м (4H), 5.78 м (2H), 7.14 д (2H), 7.54 м (3H), 7.99 с (1H).

Знайдено, %: C 67.50; H 5.00; $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Розраховано, %: C 67.59; H 5.67.

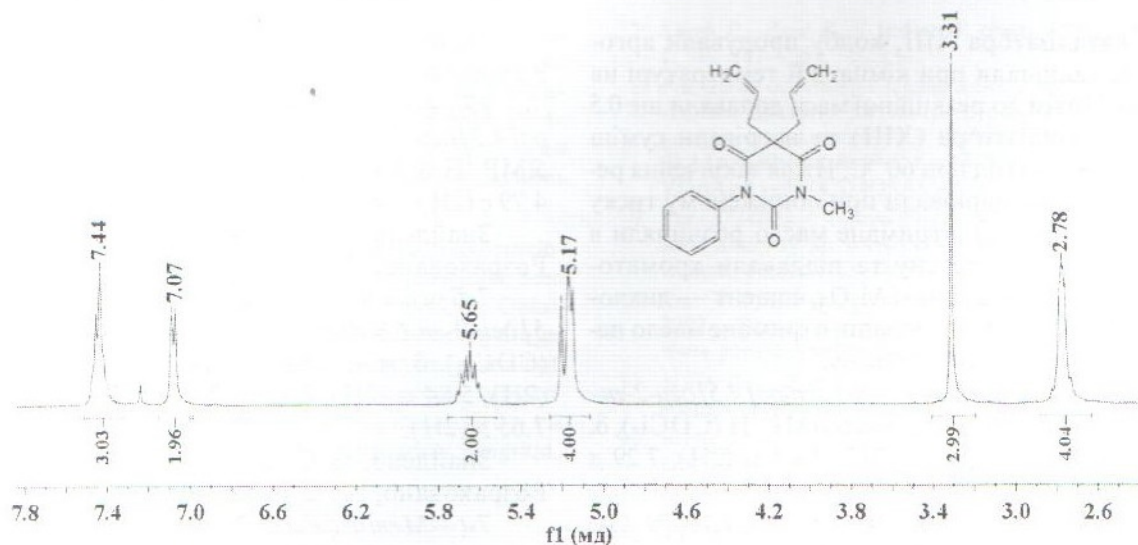


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H вихідного 5,5-діаліл-1-фенілпіримідин-2,4,6-(1H,3H,5P)-тріону IX а.

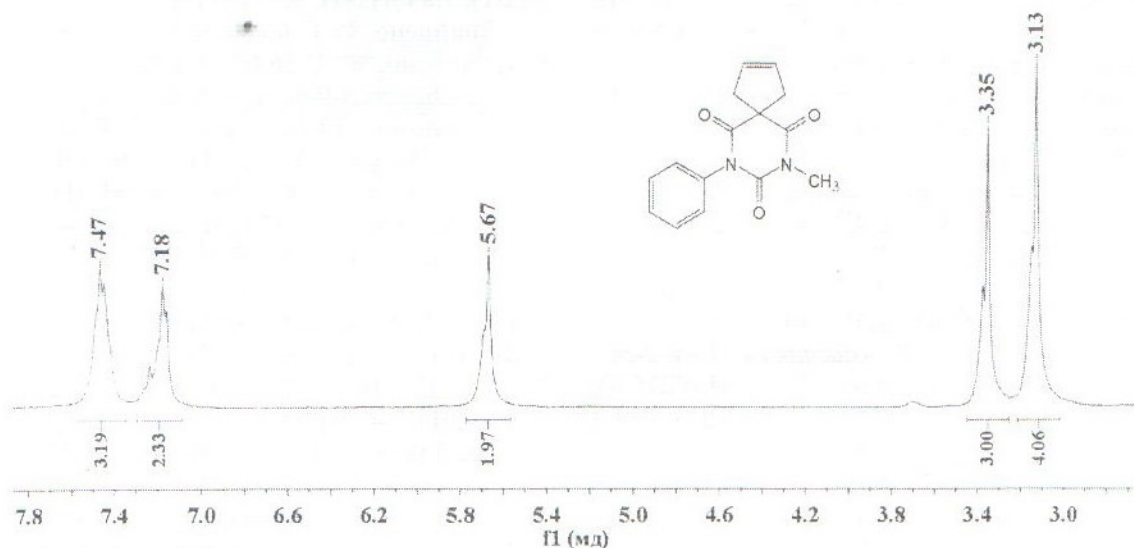


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H 7-метил-9-феніл-7,9-діазспіро[4,5]ден-2-ун-6,8,10-тріону XIV а.

5,5-Діаліл-1-(4-метилфеніл) піримідин-2,4,6-(1H,3H,5H)-тріон (VII б). Отримано аналогічно сполуці VII а. Вихід 86 %. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.ч.: 2.38 с (3H), 2.78 м (4H), 5.08 м (4H), 5.56 м (2H), 6.98 д (2H), 7.25 д (2H), 7.95 с (1H).

Знайдено, %: С 68.25; Н 5.59. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Розраховано, %: С 68.44; Н 6.08.

Загальна методика синтезу сполук IX а-г та X а-г. До розчину 0.01 моль сполуки VII а або VII б в сухому ацетонітрилі додавали 0.01 моль свіжопрокаленого K_2CO_3 . Суміш перемішували 10

хв, після чого додавали 0.01 моль відповідного алкілюючого агента і кип'ятили протягом 5 год. Потім реакційну суміш відфільтровували від неорганічних солей, розчинник випаровували при пониженому тиску. Отримане масло без додаткової очистки вводили в реакцію метатезису з закриттям циклу.

Загальна методика синтезу сполук XIV а-д, XIV а, г. До розчину 0.0012 моль відповідного 5,5-діалілпіримідинтріону в системі розчинників толуол—дихлороетан (1:1) додавали 2.5 %

мол. каталізатора XIII, колбу продували аргонном та залишали при кімнатній температурі на 12 год. Потім до реакційної маси додавали ще 0.5 % мол. каталізатора (XIII) та нагрівали суміш протягом 2—3 год при 60 °С. Після закінчення реакції розчин упарювали при пониженому тиску (20—25 мм рт.ст.), отримане масло розчиняли в 2—3 мл дихлорметану та піддавали хроматографічному очищенню (Al_2O_3 , елюент — дихлорметан). Елюат упарювали, отримане масло перекристалізовували з гексану.

7-Метил-9-феніл-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XIV а). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 3.00 д (4H), 3.17 с (3H), 5.64 м (2H), 7.29 д (2H), 7.44 м (3H).

Знайдено, %: C 66.69; H 5.00. $C_{15}H_{14}N_2O_3$. Розраховано, %: C 66.66; H 5.22.

7-Етил-9-феніл-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XIV б). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 1.23 т (3H), 3.12 д (4H), 3.98 к (2H), 5.66 м (2H), 7.18 д (2H), 7.45 м (3H).

Знайдено, %: C 67.09; H 4.99. $C_{16}H_{16}N_2O_3$. Розраховано, %: C 67.59; H 5.67.

(6,8,10-Триоксо-9-феніл-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-7-іл) ацетонітрил (XIV в). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 3.15 д (4H), 4.79 с (2H), 5.67 м (2H), 7.19 д (2H), 7.47 м (3H).

Знайдено, %: C 65.08; H 4.44. $C_{16}H_{13}N_3O_3$. Розраховано, %: C 65.08; H 4.44.

7-Бензил-9-феніл-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XIV г). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 3.09 д (4H), 5.07 с (2H), 5.65 м (2H), 7.14 д (2H), 7.29 м (4H), 7.44 м (4H).

Знайдено, %: C 72.00; H 5.11. $C_{21}H_{18}N_2O_3$. Розраховано, %: C 72.82; H 5.24.

7-Феніл-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XIV д). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 3.35 д (4H), 5.90 м (2H), 7.36 д (2H), 7.68 м (3H), 7.96 с (1H).

Знайдено, %: C 65.02; H 4.22. $C_{14}H_{12}N_2O_3$. Розраховано, %: C 65.62; H 4.72.

7-Метил-9-(4-метилфеніл)-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XV а). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 2.38 с (3H), 3.12 д (4H), 3.35 с (3H), 5.66 м (2H), 7.04 д (2H), 2.26 д (2H).

Знайдено, %: C 67.03; H 5.00. $C_{16}H_{16}N_2O_3$. Розраховано, %: C 67.59; H 5.67.

7-Етил-9-(4-метилфеніл)-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XV б). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 1.22 т (3H), 2.37 с (3H), 3.11 д (4H), 3.96 к (2H), 5.66 м (2H), 7.04 д (2H), 7.25 д (2H).

Знайдено, %: C 68.04; H 6.01. $C_{17}H_{18}N_2O_3$. Розраховано, %: C 68.44; H 6.08.

[9-(4-Метилфеніл)-6,8,10-триоксо-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-7-іл]ацетонітрил (XV в). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 2.39 с (3H), 3.14 д (4H), 4.79 с (2H), 5.67 м (2H), 7.05 д (2H), 7.29 д (2H).

Знайдено, %: C 66.00; H 4.01. $C_{17}H_{15}N_3O_3$. Розраховано, %: C 66.01; H 4.89.

7-Бензил-9-(4-метилфеніл)-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XV г). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 2.66 с (3H), 3.24 д (4H), 5.24 с (2H), 5.84 м (2H), 7.18 д (2H), 7.45–7.51 м (5H), 7.65 д (2H).

Знайдено, %: C 73.02; H 4.99. $C_{22}H_{20}N_2O_3$. Розраховано, %: C 73.32; H 5.59.

7-(4-Метилфеніл)-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XV д). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 2.40 с (3H), 3.15 д (4H), 5.68 м (2H), 7.71 д (2H), 7.84 д (2H), 8.42 с (1H).

Знайдено, %: C 66.00; H 5.02. $C_{15}H_{14}N_2O_3$. Розраховано, %: C 66.66; H 5.22.

2,7-Диметил-9-феніл-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XVI а). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 1.76 с (3H), 3.01 с (2H), 3.06 с (2H), 3.34 с (3H), 5.22 м (1H), 7.17 д (2H), 7.46 м (3H).

Знайдено, %: C 67.55; H 5.02. $C_{15}H_{14}N_2O_3$. Розраховано, %: C 67.59; H 5.67.

7-(2-Гідроксоетил)-2-метил-9-феніл-7,9-діазаспіро[4,5]дец-2-ен-6,8,10-тріон (XVI б). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.ч.: 1.23 м (3H), 1.76 с (3H), 3.01 с (2H), 3.06 м (2H), 3.97 к (2H), 5.22 м (1H), 7.17 д (2H), 7.43 м (3H).

Знайдено, %: C 64.00; H 5.02. $C_{15}H_{14}N_2O_3$. Розраховано, %: C 64.96; H 5.77.

ВИСНОВКИ. Реакцією метатезису із закриттям циклу в присутності рутенійкарбенового каталізатора Граббса другого покоління (XIII) синтезовано низку нових спіроциклоалкенільних похідних N-арил-N'-алкіл-2,4,6-піримідинтріонів. Згідно із прогнозом біологічної активності, зробленим за допомогою програми Prediction of Activity Spectra for Substances, одержані сполуки можуть бути інгібіторами тестостерон-17 β -дегідрогенази (НАДФ+), стимуляторами функції нирок, інгібіторами АТФази протеасоми та протиекземними засобами.

РЕЗЮМЕ. Реакциями метатезиса с закрытием цикла синтезированы новые 5-спиро-N-арил-N'-алкил-2,4,6-пиридинтрионы. Согласно прогнозу биологи-

ческой активности соединений, сделанным с помощью программы Prediction of Activity Spectra for Substances, полученные вещества могут оказаться ингибиторами тестостерон-17 β -дегидрогеназы (НАДФ+), стимуляторами функции почек, ингибиторами АТФазы протеасомы и противоэпиземными средствами.

SUMMARY. New N,N-disubstituted 5-spirocyclopenten-3-yl-2,4,6-trioxohexahydropyrimidines have been synthesized by ring-closing metathesis reactions. Obtaining compounds may be testosterone 17 β -dehydrogenase (NADP+) inhibitors, kidney function stimulant, proteasome ATPase inhibitor and antiepileptic substances according to prognosis of biological activity via Prediction of Activity Spectra for Substances program.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лесник Р.Б., Громовик Б.П., Атаманюк Д.В. та інші. // Фармацевт. журн. -2002. -2. -С. 33—39.
2. Loscher W., Rogawski M.A. // *Epilepsia*. -2012. -53, № 8. -P. 12—25.
3. Smith M.C., Riskin B.J. // *Drugs*. -1991. -42, № 3. -P. 365—378.
4. Yamamoto I. // *Yakugaku Zasshi*. -2005. -125, № 1. -P. 73—120.
5. Padmaja A., Payani T., Muralikrishna A., Padmavathi V. // *ChemInform*. -2011. -42, № 10.
6. Sadikov N., Nasibov Ю., Ogretir C. et al. // *Molecules*. -2004. -9. -P. 922—938.

7. Singh P., Paul K. // *Indian J. chem.* -2006. -45B, № 1. -P. 247—251.
8. Pat. 2004/ 0024001A1 United States. -Publ. 05.02.2004. -Режим доступу до інтернет-ресурсу <https://www.google.com/patents/US20040024001?dq=2004/+0024001A1+us&hl=ru&sa=X&ei=WBNDU--IF4Pk4wSgoYDoAg&ved=0CD4Q6AEwAQ>
9. Pat. 3714093 A United States. -Publ. 30.01.1973. -Режим доступу до інтернет-ресурсу <http://www.google.com/patents/US3714093>.
10. Pat. WO2003091258 A1 United States. -Publ. 06.11.2003. -Режим доступу до інтернет-ресурсу <http://www.google.com/patents/WO2003091258A1?cl=ru>
11. Miller A.A., Bundy G.L., Mott J.E. et al. // *Antimicrob. Agents Chemother.* -2008. -52, № 8. -P. 2806—2812.
12. Wang X.-S., Zhang M.-M., Jiang H. et al. // *J. Chem. Lett.* -2007. -36, № 3. -P. 450—451.
13. Fraser W., Suckling C.J., Wood H.C.S. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans-I*. -1990. -P. 113—137.
14. Kotha S., Deb A.C., Kumar R.V. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* -2005. -15. -P. 1039—1043.
15. Kotha S., Deb A.C. // *Ind. J. Chem.* -2008. -47 B. -P. 1120—1134.
16. Кобижча Н.І., Головатюк В.М., Безуглий Ю.В., Кашиковский В.І. // *Журн. орган. та фармацевт. хімії*. -2013. -11, Вип. 4. -С. 42—47.
17. Gottfried Heinisch, Barbara Matuszczak, Dietmar Rakowitz et al. // *Archiv der Pharmazie*. -1997. -330, № 7. -P. 207—210.
18. Tundo P., Venturello P., Angeletti E. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. -1987. -P. 2159—2162.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
НАН України, Київ

Надійшла 26.09.2014

С.В.Кемський, А.В.Больбут, Ю.С.Бойко, В.І.Дорохов, М.В.Вовк

7-N-АЦИЛАМІНОФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНІ ПІРАЗОЛО[3,4-*e*][1,4]ДІАЗЕПІНІВ

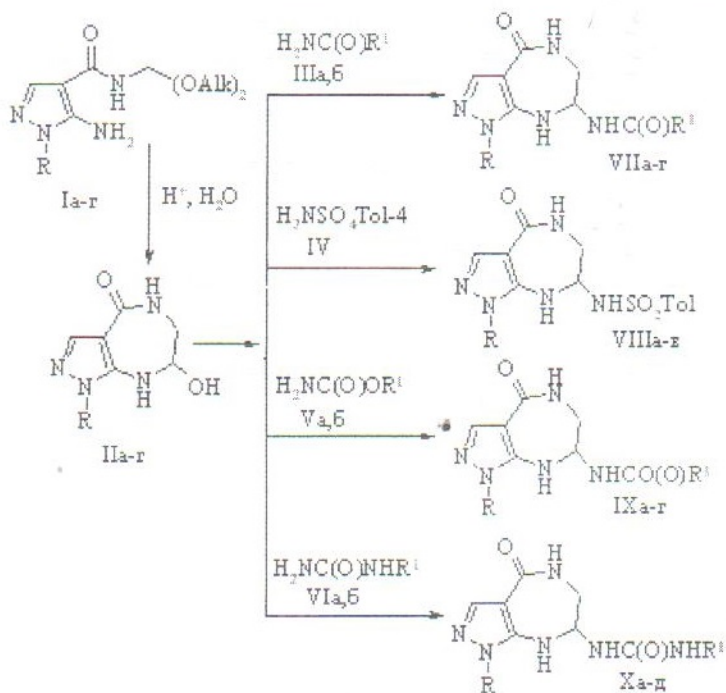
Взаємодією 7-гідроксипіразоло[3,4-*e*][1,4]діазепін-4-онів із низько-нуклеофільними аміносполуками (амідами, карбаматами, сечовинами) в системі вода—диметилсульфоксид (5:1) синтезовано відповідні 7-N-ациламінофункціоналізовані піразоло[3,4-*e*][1,4]діазепін-4-они.

ВСТУП. Селективне введення в азотовмісні гетероциклічні сполуки амінофункціональних фрагментів є ефективним варіантом побудови перспективних як в хімічному, так і біологічному аспектах синтетичних об'єктів. Особливо важливими в цьому контексті видаються структури амінального типу, в яких один із атомів азоту є елементом гетероциклу, а інший належить до екзофункціональної групи, в ролі якої виступають залишки різноманітних ацильованих амінів. На даний момент серед такого виду сполук синтезовані похідні 5-членних [1—5] та 6-членних [6—9] азотистих гетероциклів. Ряд їх 7-членних аналогів обмежений тільки прикладом 7-ароїламіногексагідроазепін-2-ону [10]. Зазначимо, що описані в літературі підходи до отримання відомих амінальних гетероциклічних сполук зазвичай ґрунтуються на реакціях заміщення N-ациламінами α -алкокси(ацетокси)піролідинів [3—5] або їх приєднання до циклічних імінів [6, 9].

З урахуванням викладеного вище мета нашого дослідження — спрямована N-ациламінофункціоналізація 7-членного циклу в структурі фармакологічно важливих [11—14] 1*H*-піразоло[3,4-*e*][1,4]діазепін-4-онів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Базовими об'єктами для вирішення поставленої мети обрані 7-гідроксипіразоло[3,4-*e*][1,4]діазепін-4-они (II а-г), які є продуктами внутрішньомолекулярної циклоконденсації в кислому середовищі 5-аміно-N-(2,2-діалкоксиетил)-піразоло-4-карбоксамідів (I а-г) [15]. Раніше [16] при отриманні 7-сульфанілпохід-

них піразоло-[3,4-*e*][1,4]діазепін-4-онів було показано, що подальші перетворення сполук типу II препаративно доцільно здійснювати в одnoreакторному синтетичному варіанті, без їх виділення і додаткової очистки. Такий підхід виявився продуктивним і при використанні азотвмісних низьконуклеофільних реагентів — амідів (III а,б),



I: Alk = Me, R = Me (a), PhCH₂(б); Alk = Et, R = Ph (в), 4-FC₆H₄ (г); II: R = Me (a), PhCH₂(б), Ph (в), 4-FC₆H₄ (г); III: R¹ = Ph (a), 4-MeOC₆H₄(б); V: R¹ = Et (a), PhCH₂(б); VI: R¹ = CF₃CH₂ (a), Ph(б); VII: R = Me, R¹ = Ph (a), 4-MeO-C₆H₄(б); R = Ph, R¹ = Ph (в), 4-MeOC₆H₄(г); VIII: Tol = 4-Me-C₆H₄, R = Me (a), Ph(б), 4-FC₆H₄ (в); IX: R = Me, R¹ = Et (a), PhCH₂ (б); R = Ph, R¹ = Et (в); R = 4-FC₆H₄, R¹ = PhCH₂ (г); X: R = Me, R¹ = CF₃CH₂ (a), Ph (б); R = PhCH₂, R¹ = CF₃CH₂ (в), Ph (г); R = 4-FC₆H₄, R¹ = Ph (д).

пара-толуолсульфаміду (IV), карбаматів (V а,б) та сечовин (VI а,б). Встановлено, що сполуки II а–г у середовищі вода—диметилсульфоксид (5:1) за кімнатної температури при дії вказаних HN-нуклеofilів схильні до легкого заміщення гідроксильної групи і утворення із задовільними та високими виходами раніше не відомих N-ациламіно-1*H*-піразоло[3,4-*e*][1,4]діазепінів (VII а–г, VIII а–в, IX а–г, X а–д).

Приймаючи до уваги літературні дані [4, 17] можна достовірно стверджувати, що в умовах перебігу реакції має місце протонування гідроксильної групи сполук II а–г, подальше відщеплення води та формування високоелектрофільного інтермедіата імінієвого типу, на який власне і направлена атака HN-реагенту. Варто зазначити, що при використанні високоелектрофільних первинних та вторинних амінів не вдається отримати відповідні 7-амінопохідні, оскільки процес супроводжується розщепленням діазепінового циклу і утворенням складної суміші продуктів (див. схему).

Склад та структура синтезованих 7-ациламінопіразолодіазепінів VII а–г, VIII а–в, IX а–г та X а–д узгоджується з результатами вимірів їх хроматомас-, ІЧ-, ЯМР ^1H та ^{13}C спектрів (табл. 1–3). Серед них найбільш доказовими є спектри ЯМР ^1H із мультиплетами протонів H^6 при 3.09–3.361 та H^7 у діапазоні 4.88–5.59 м.ч., а також спектри ЯМР ^{13}C , в яких чітко прописуються характерні сигнали діазепінового циклу: C^4 при 165, C^6 при 42–46 м.ч. та C^7 при 57–62 м.ч.

ІЧ-спектри сполук у KBr записані на приладі UR-20 в таблетках KBr. Спектри ЯМР ^1H та ^{13}C в $\text{DMSO}-d_6$ виміряні на приладі Bruker Avance DRX-500 (500.13, 125.75 МГц відповідно), внутрішній стандарт — TMS. Хроматомас-спектри одержані на приладі Agilent 1100\DAD\HSD\VLG 119562.

7-*N*-Ациламінофункціоналізовані 4-оксо-1,4,5,6,7,8-гексагідропіразоло[3,4-*e*][1,4]діазепі-

Т а б л и ц я 1

N-(4-Оксо-1,4,5,6,7,8-гексагідропіразоло[3,4-*e*][1,4]діазепін-7-іл)-ариламіди VII а–г, сульфаміди VIII а–в, карбамати IX а–г та сечовини X а–д

Сполука	Вихід, %	$T_{\text{топл}}, ^\circ\text{C}$	Формула	Знайдено Розраховано, %			$[M+1]^+$
				C	H	N	
VII а	52	217–218	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_2$	<u>59.12</u> 58.94	<u>5.17</u> 5.30	<u>24.39</u> 24.55	286.0
б	49	228–229	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$	<u>57.32</u> 57.14	<u>5.27</u> 5.43	<u>24.09</u> 22.21	316.0
в	54	263–264	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$	<u>65.56</u> 65.70	<u>4.81</u> 4.93	<u>24.37</u> 20.16	348.0
г	46	258–259	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3$	<u>63.78</u> 63.65	<u>4.89</u> 5.07	<u>18.39</u> 18.56	377.0
VIII а	62	150–151	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$	<u>49.89</u> 50.14	<u>4.96</u> 5.11	<u>21.02</u> 20.88	336.0
б	70	199–200	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}$	<u>57.59</u> 57.42	<u>4.69</u> 4.82	<u>17.47</u> 17.62	398.0
в	59	192–193	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{FN}_5\text{O}_3\text{S}$	<u>54.79</u> 54.93	<u>4.29</u> 4.37	<u>17.03</u> 16.86	416.1
IX а	60	273–274	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_3$	<u>47.62</u> 47.43	<u>5.88</u> 5.97	<u>27.49</u> 27.65	354.2
б	69	218–219	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$	<u>57.31</u> 57.14	<u>5.33</u> 5.43	<u>22.03</u> 22.21	316.1
в	88	217–218	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_3$	<u>56.94</u> 57.14	<u>5.31</u> 5.43	<u>22.42</u> 22.21	316.0
г	73	222–233	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FN}_5\text{O}_3$	<u>60.59</u> 60.75	<u>4.78</u> 4.59	<u>17.58</u> 17.71	396.2
X а	82	161–162	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_2$	<u>38.97</u> 39.22	<u>4.54</u> 4.28	<u>25.79</u> 21.44	307.0
б	76	235–236	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$	<u>55.78</u> 55.99	<u>5.19</u> 5.37	<u>22.11</u> 27.98	301.1
в	63	162–163	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_2$	<u>49.97</u> 50.26	<u>4.81</u> 4.48	<u>21.77</u> 21.98	381.0
г	74	263–264	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2$	<u>64.01</u> 63.82	<u>5.19</u> 5.36	<u>22.18</u> 22.33	377.1
д	84	243–244	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{FN}_6\text{O}_2$	<u>60.17</u> 60.00	<u>4.34</u> 4.50	<u>22.28</u> 22.09	381.0

ни VII а–г, VIII а–в, IX а–г, X а–д. До розчину 0.01 моль 5-аміно-N-(2,2-діалкілоксиетил)піразол-4-карбоксаміду (I а–г) у 8 мл води додавали 2–3 краплі соляної кислоти, кип'ятили 5–7 хв і охолоджували до кімнатної температури. До утвореної реакційної суміші додавали розчин 0.01 моль аміду (III а,б), *пара*-толуолсульфаміду (IV), кар-

Т а б л и ц а 2

14- та ЯМР ^1H спектри сполук VII а-г, VIII а-в, IX а-г, X а-д

Спо- лука	14-спектри, КВг, v. cm^{-1}		Спектри ЯМР ^1H . ДМСО- d_6 , δ , м.ч.
	C=O	N-H	
VII а	1725. 1645	3385–3265	3.22–3.30 м (1H, CH_2), 3.41–3.48 м (1H, CH_2), 3.54 с (3H, NCH_3), 5.51–5.59 м (1H, H^7), 7.19–7.24 ш.с (1H, NH), 7.39–7.44 ш.с (1H, NH), 7.43–7.51 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$, H^3), 7.53–7.61 м (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.87–7.93 м (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.80 д (1H, NH, $J=7.0$ Гц)
б	1725. 1650	3390–3260	3.31–3.37 м (1H, CH_2), 3.54–3.61 м (1H, CH_2), 5.45–5.53 м (1H, H^7), 7.32 д (1H, NH $J=4.5$ Гц), 7.33–7.37 ш.с (1H, NH), 7.39–7.48 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.49–7.62 м (5H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.73 с (1H, H^3), 7.86–7.93 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.82 д (1H, NH, $J=5.5$ Гц)
в	1715. 1655	3390–3265	3.23–3.29 м (1H, CH_2), 3.40–3.48 м (1H, CH_2), 3.54 с (3H, NCH_3), 3.80 с (3H, OCH_3), 5.46–5.55 м (1H, H^7), 6.96–7.03 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.19–7.22 ш.с (1H, NH), 7.34–7.39 ш.с (1H, NH), 7.45 с (1H, H^3), 7.86–7.93 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.64 д (1H, NH, $J=8.5$ Гц)
г	1720. 1650	3395–3265	3.31–3.38 м (1H, CH_2), 3.50–3.58 м (1H, CH_2), 3.80 с (3H, OCH_3), 5.38–5.49 м (1H, H^7), 6.95–7.03 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.28 д (1H, NH $J=5.5$ Гц), 7.31–7.35 ш.с (1H, NH), 7.35–7.40 м (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.42–7.57 м (4H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.72 с (1H, H^3), 7.86–7.92 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.64 д (1H, NH, $J=6.0$ Гц)
VIII а	1655	3390–3260	2.35 с (3H, CH_3), 3.09–3.18 м (1H, CH_2), 3.24–3.33 м (1H, CH_2), 3.37 с (3H, NCH_3), 4.92–5.03 м (1H, H^7), 7.08–7.14 ш.с (1H, NH), 7.17–7.22 ш.с (1H, NH), 7.26–7.35 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.40 с (1H, H^3), 7.63–7.82 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.11 д (1H, NH, $J=5.5$ Гц)
б	1665	3390–3265	2.39 с (3H, CH_3), 3.10–3.19 м (1H, CH_2), 3.29–3.41 м (1H, CH_2), 4.91–5.03 м (1H, H^7), 6.89–7.08 м (3H, $2\text{H}_{\text{аром}}$, NH), 7.19–7.33 м (6H, $5\text{H}_{\text{аром}}$, NH), 7.68 с (1H, H^3), 7.71–7.82 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.36 д (1H, NH, $J=7.7$ Гц)
в	1660	3395–3260	2.38 с (3H, CH_3), 3.09–3.21 м (1H, CH_2), 3.31–3.42 м (1H, CH_2), 4.88–4.97 м (1H, H^7), 6.95 д (1H, $J=5.5$ Гц), 6.98–7.03 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.16–7.29 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.32–7.44 м (3H, $\text{H}_{\text{аром}}$, NH), 7.74 с (1H, H^3), 7.79–7.92 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 8.32 д (1H, NH, $J=7.7$ Гц)
IX а	1715. 1660	3365–3250	1.16 т (3H, CH_3), 3.12–3.21 м (1H, CH_2), 3.23–3.34 м (1H, CH_2), 3.50 с (3H, NCH_3), 3.94–4.07 м (2H, CH_2), 4.98–5.12 м (1H, H^7), 7.10–7.18 ш.с (1H, NH), 7.26–7.32 ш.с (1H, NH), 7.41 с (1H, H^3), 7.46–7.55 ш.с (1H, NH)
б	1720. 1665	3365–3255	3.15–3.24 м (1H, CH_2), 3.29–3.34 м (1H, CH_2), 3.51 с (3H, NCH_3), 5.07 с (2H, CH_2Ph), 5.14–5.22 м (1H, H^7), 7.10–7.17 ш.с (1H, NH), 7.27–7.41 м (6H, $5\text{H}_{\text{аром}}$, NH), 7.45 с (1H, H^3), 7.66–7.76 ш.с (1H, NH)
в	1710. 1665	3370–3250	1.15 т (3H, CH_3), 3.17–3.25 м (1H, CH_2), 3.31–3.39 м (1H, CH_2), 3.92–4.05 м (2H, CH_2), 4.98–5.13 м (1H, H^7), 7.13–7.19 ш.с (1H, NH), 7.25–7.33 ш.с (1H, NH), 7.38–7.44 ш.с (1H, NH), 7.47–7.62 м (6H, $5\text{H}_{\text{аром}}$, NH), 7.68 с (1H, H^3)
г	1720. 1630	3375–3260	3.17–3.32 м (1H, CH_2), 3.37–3.44 м (1H, CH_2), 5.04 с (2H, CH_2Ph), 5.07–5.12 м (1H, H^7), 7.18–7.46 ш.с (9H, $5\text{H}_{\text{аром}}$, 2NH), 7.48–7.54 м (2H, $2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.70 с (1H, H^3), 7.78–7.85 ш.с (1H, NH)
X а	1715. 1625	3310–3215	3.15–3.21 м (1H, CH_2), 3.24–3.31 м (1H, CH_2), 3.50 с (3H, NCH_3), 3.77–3.94 м (2H, CH_2CF_3), 5.29–5.40 м (1H, H^7), 6.78–6.87 м (2H, 2NH), 7. 23 д (1H, NH, $J=5.5$ Гц), 7.45 с (1H, H^3), 7.49 д (1H, NH, $J=4.4$ Гц)
б	1705. 1635	3310–3260	3.18–3.24 м (1H, CH_2), 3.28–3.34 м (1H, CH_2), 5.15 с (3H, NCH_3), 5.33–5.42 м (1H, H^7), 6.82 д (1H, $J=7.7$ Гц NH), 6.89 т (1H, $J=7.2$ Гц, NH), 7.16–7.28 м (2H, $2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.31–7.45 м (3H, $3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.51 с (1H, H^3), 7.58–7.64 ш.с (1H, NH), 8.78 с (1H, NH)
в	1715. 1630	3315–3205	3.19–3.24 м (1H, CH_2), 3.26–3.33 м (1H, CH_2), 3.81–3.90 м (2H, CH_2CF_3), 5.15 с (2H,

Сполука	ІЧ-спектри. КВт, ν , см^{-1}		Спектри ЯМР ^1H , ДМСО- d_6 , δ , м.ч.
	C=O	N-H	
Х в	1715. 1630	3315–3205	CH_2Ph), 5.31–5.37 м (1H, H^7), 6.82–6.88 м (2H, 2 NH), 7.11 д (1H, NH, $J=7.2$ Гц), 7.27–7.33 м (5H, $5\text{H}_{\text{аром}}$), 7.56 с (1H, H^3), 7.73–7.79 ш.с (1H, NH)
Г	1705. 1660	3305–3260	3.17–3.24 м (1H, CH_2), 3.31–3.39 м (1H, CH_2), 5.15 с (2H, CH_2Ph), 5.36–5.45 м (1H, H^7), 6.83 д (1H, $J=7.7$ Гц NH), 6.91 т (1H, $J=7.2$ Гц NH), 7.08–7.26 м (7H, $7\text{H}_{\text{аром}}$), 7.29–7.40 м (3H, $3\text{H}_{\text{аром}}$) 7.57 с (1H, H^3), 7.80 д (1H, $J=3.5$ Гц NH), 8.77 (1H, NH)
Д	1710. 1635	3315–3210	3.21–3.29 м (1H, CH_2), 3.31–3.39 м (1H, CH_2), 5.31–5.42 м (1H, H^7), 6.83 д (1H, $J=8.3$ Гц NH), 6.89 т (1H, $J=7.2$ Гц NH), 7.17–7.25 м (2H, $2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.30–7.41 м (5H, $5\text{H}_{\text{аром}}$), 7.43–7.53 м (2H, $2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.75 с (1H, H^3), 8.72 (1H, NH)

Таблиця 3

ЯМР ^{13}C спектри сполук VII а–г, VIII а–в, IX а–г, X а–д

Сполука	ДМСО- d_6 , δ , м.ч.							R, R ¹ , Tol
	C ⁶	C ⁷	C ^{3a}	C ³	C ^{8a}	C ⁴	NC(O)	
VII а	43.34	60.52	99.33	139.56	144.55	165.89	165.64	34.81 (NCH_3), 127.63 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 128.15 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 131.42 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 134.02 ($\text{C}_{\text{аром}}$)
б	43.47	60.52	99.30	139.56	144.60	165.91	165.07	34.84 (NCH_3), 55.24 (OCH_3), 113.36 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 126.11 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.53 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 161.75 ($\text{C}_{\text{аром}}$)
в	42.82	60.93	100.01	141.95	144.35	165.77	165.69	124.78 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 127.65 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 127.70 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.17 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 129.49 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 131.41 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 134.12 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 138.17 ($\text{C}_{\text{аром}}$)
Г	42.88	60.87	99.94	141.88	144.35	165.68	165.04	55.36 (OCH_3), 113.32 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 124.71 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 126.24 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 127.62 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.43 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 129.49 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 138.14 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 161.68 ($\text{C}_{\text{аром}}$)
VIII а	45.17	62.02	99.89	142.36	142.72	165.49	—	21.02 (CH_3), 34.55 (NCH_3), 126.61 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 129.22 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 139.55 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 139.82 ($\text{C}_{\text{аром}}$)
б	45.18	62.18	100.67	142.35	142.83	165.36	—	21.08 (CH_3), 123.76 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 126.70 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 127.40 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 129.25 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 129.32 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 137.93 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 139.40 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 142.04 ($\text{C}_{\text{аром}}$)
в	45.21	62.20	99.99	139.41	143.19	165.37	—	21.06 (CH_3), 116.18 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 125.89 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 126.71 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 129.38 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 134.29 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 142.10 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 142.45 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 144.26 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 160.92 (C_{CF} , $J=244.8$ Гц)
IX а	45.95	60.91	99.22	139.55	144.17	165.67	155.12	14.64 (CH_3), 34.83 (NCH_3), 59.89 (OCH_2CH_3)
б	43.97	61.06	99.35	139.67	144.25	165.80	155.12	35.90 (NCH_3), 65.50 (CH_2Ph), 127.79 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 127.95 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 128.43 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 136.98 ($\text{C}_{\text{аром}}$)
в	43.60	61.16	99.96	138.17	143.196	165.59	155.19	14.68 (CH_3), 59.88 (OCH_2CH_3), 124.60 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 127.70 (2C, $\text{C}_{\text{аром}}$), 129.47 ($\text{C}_{\text{аром}}$), 141.95 ($\text{C}_{\text{аром}}$)

Сполу- ка	DMCO- <i>d</i> ₆ , δ, м.ч.								R, R ¹ , Tol
	C ⁶	C ⁷	C ^{3a}	C ³	C ^{8a}	C ⁴	NC(O)		
IX г	43.54	61.12	99.96	136.97	141.93	165.56	154.94	65.45 (CH ₂ Ph), 116.24 (2C, C _{аром}), 127.35 (2C, C _{аром}), 127.77 (2C, C _{аром}), 127.82 (2C, C _{аром}), 127.90 (C _{аром}), 134.49 (C _{аром}), 144.22 (C _{аром}), 161.16 (C _{CF} , J=244.3 Гц)	
Х а	44.14	57.69	98.97	139.87	144.25	165.64	156.09	34.90 (NCH ₃), 41.09 (CH ₂ CF ₃), 161.19 кв (CF ₃ , J=278.7 Гц)	
б	44.19	57.16	99.15	141.06	144.42	165.75	154.02	50.22 (2H, CH ₂ Ph), 117.60 (2C, C _{аром}), 121.46 (C _{аром}), 127.21 (2C, C _{аром}), 127.29 (C _{аром}), 128.05 (2C, C _{аром}), 128.38 (2C, C _{аром}), 137.30 (C _{аром}), 140.13 (C _{аром})	
в	44.49	57.80	99.25	141.25	144.70	165.99	156.45	40.98 (CH ₂ CF ₃), 50.43 (CH ₂ Ph), 161.43 кв (CF ₃ , J=278.7 Гц), 127.28 (2C, C _{аром}), 127.54 (2C, C _{аром}), 128.65 (C _{аром}), 137.58 (C _{аром})	
г	44.10	57.28	99.03	140.16	144.29	165.80	153.96	34.95 (NCH ₃), 117.36 (2C, C _{аром}), 121.11 (2C, C _{аром}), 128.82 (C _{аром}), 139.94 (C _{аром})	
д	43.99	57.76	99.70	140.09	144.27	165.54	153.97	16.32 (2C, C _{аром}), 117.61 (2C, C _{аром}), 117.82 (C _{аром}), 121.50 (C _{аром}), 127.25 (2C, C _{аром}), 128.82 (2C, C _{аром}), 142.19 (C _{аром}), 161.19 (C _{CF} , J=244.8 Гц)	

бамату (V а,б) або сечовини (VI а,б) в 2 мл ДМСО і перемішували 3—5 діб. Утворений осад відфільтровували, промивали етанолом (10—15 мл) і висушували.

РЕЗЮМЕ. Взаимодействием 7-гидроксипиразоло[3,4-*e*][1,4]дiazepin-4-онов с низконуклеофильными аминоксоединениями (амидами, карбаматами, мочевины) в системе вода—диметилсульфоксид (5:1) синтезированы соответствующие 7-*N*-ациламинофункционализированные пиразоло[3,4-*e*][1,4]дiazepin-4-оны.

SUMMARY. 7-*N*-Acylamino functionalized pyrazolo[3,4-*e*][1,4]diazepin-4-ones were synthesized by reacting 7-hydroxypyrazolo[3,4-*e*][1,4]diazepin-4-ones with a low nucleophilic aminocompounds (amides, carbamates, ureas) in water—dimethylsulfoxide (5:1).

ЛІТЕРАТУРА

- Hwang S.H., Shin K.J., Kang Y.K. et al. // Arch. Pharm. -1998. -331, № 4. -P. 139—142.
- Schmidt R.R., Schlupf E. // Chem. Ber. -1970. -103, № 12. -P. 3783—3790.
- Kosugi Y., Hamaguchi H., Nagasaka T. et al. // Heterocycles. -1980. -14, № 9. -P. 1245—1249.

- Nagasaka T., Abe M., Ozama N. et al. // Ibid. -1983. -20, № 6. -P. 985—990.
- Warshawsky A., Ben-Ishai D. // J. Het. Chem. -1970. -7, № 4. -P. 917—921.
- Ben-Ishai D., Ynbal Z., Warshwsky A. // Ibid. -1970. -7, № 4. -P. 915—922.
- Irikawa T., Kasuga K. // J Med. Chem. -1971. -14, № 4. -P. 357—360.
- Banitt E.H., Bronn W.R., Coyne W.E. // Ibid. -1977. -20, № 8. -P. 812—824.
- Warshawsky A., Ben-Ishai D. // Tetrahedron Lett. -1968. -№ 5. -P. 541—543.
- Коришнова З.И., Захс Э.Р., Гинзбург // Журн. орган. химии. -1970. -6, № 3. -С. 504—510.
- De Wald H.A., Lobbestael S., Butler D.E. // J. Med. Chem. -1977. -20, № 12. -P. 1562—1569.
- Fitzgetald J.E., Iglesia F.A., McGuire E.I. // Fund. Appl. Toxicol. -1984. -4, № 6. -P. 178—190.
- Baraldi P.G., Mantredini S., Poschel B.P.H. // J. Med. Chem. -1985. -28, № 5. -P. 683—686.
- De Wald H.A., Lobbestael S., Poschel B.P.H. // Ibid. -1985. -24, № 8. -P. 982—987.
- Кемський С.В., Більбут А.В., Вовк М.В. // Журн. орган. фарм. хімії. -2014. -12, № 2. -С. 27—31.
- Кемський С.В., Більбут А.В., Вовк М.В. // Журн. орган. хімії. -2014. -50, № 5. -С. 697—702.
- Palliconda G., Chakrovarty H. // RCS Adv. -2013. -3. -P. 20503—20511.