Висновки. Досліджено каталітичну активність Ni-Fe каталізаторів реакції гідрогенування CO_2 у інтервалі концентрацій (100–65 мас.%) Ni – (0–35 мас.%) Fe. Встановлено, що оптимальною температурою для відновлення оксидів металів до їх металевого стану є 300°C. Показано, що висока каталітична активність в реакції метанування CO_2 спостерігається для зразків в інтервалах 60–70% мас. Ni та 80–100% мас. Ni. Зразок, що складається з 80% Ni та 20% Fe дає максимальний вихід метану (62%) при температурі 350°C.

Список використаних джерел

1. Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma, Jinlong Gong. Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 3369–4260.

2. Wei Wang. Front. Chem. Sci. Eng., 2011, 5(1), 2–10.

3. Тарасенко В.А., Тивонюк М.І., Чорний М.А., Чорний С.А., Янишевський Л.З. Електрокаталітичне перетворення вуглекислого газу в штучний газ метан CH_4 і вуглець-киснемісні сполуки. Львів: Піраміда, 2008, 88 с.

Tarasenko V.A., Tyvoniuk M.I., Chornyj M.A., Chornyj S.A., Yanyshevs'kyj L.Z. Electrocatalytic transformation of carbon dioxide to synthetic methan and carbon-oxigen compounds. L'viv, Piramida, 2008, 88 p.

4. Muller K., Fleige M., Rachow F., Schmeißer D. Energy Procedia, 2013, 40, 240–248.

5. Yatsimirsky V. K., Budarin V. L., Diyuk V. E., Matzui L. Y., Zacharenko M. I. Adsorpt. Sci. Technol., 2000, 18, 609–619.

6. Budarin V. L., Diyuk V., Matzui L., Vovchenko L., Tsvetkova T., Zakharenko M. J. Therm. Anal. Calorim., 2000, 62, 345–348.

7. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. J. Catal., 1982, 77, 460–472.

8. Грум-Гржимайло Н. В. Химические связи в металлических сплавах. М.: АН СССР, 1960, 93 с.

Grum-Grzhimajlo N. V., Chemical bounds in the metal alloys. Moscow, AN SSSR, 1960, 93 p.

Надійшла до редколегії 11.07.16

Р. Мешкинифар, асп.,
Е. Ищенко, д-р хим. наук,
Т. Захарова, канд. хим. наук,
А. Дяченко, канд. хим. наук
dyachenko-alla@yandex.ru
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

АКТИВНОСТЬ Ni-Fe КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2

Исследованы свойства Ni-Fe катализаторов в широком диапазоне соотношения концентраций для реакции гидрирования CO_2 и получены стабильно высокие показатели каталитической активности для образца, содержащего 80 масс.% Ni и 20 масс.% Fe, в интервале температур 300–500°C. Также определена оптимальная температура восстановления катализаторов в металлическое состояние и установлена связь между активностью Ni-Fe катализаторов и их фазовым составом.

Ключевые слова: реакция гидрирования CO_2, метанирование, Ni-Fe катализаторы, каталитическая активность.

R. Meshkinifar, PhD student,
O. Ishchenko, Dr. Sci.,
T. Zakharova, PhD,
A. Dyachenko, PhD
dyachenko-alla@yandex.ru
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

ACTIVITY OF Ni-Fe CATALYSTS IN THE REACTION OF CO_2 HYDROGENATION

Under the same condition, a series of the catalysts of Ni-Fe system with different metal ratio (100–65 mass. % of Ni — 0–35 mass. % of Fe) were prepared by coprecipitation method with NH_4OH as a precipitation agent. All samples were reduced by $He+H_2$ mixture from oxide form to the metal state and then they were used in methane production from CO_2 and H_2. The optimal temperature (300°C) of Ni-Fe oxides reduction to metal condition was determined by TGA method. Based on the experimental data on loss of mass, activation energy (E_a) of samples' reduction for $Ni_{80}Fe_{20}$ and $Ni_{75}Fe_{25}$ was estimated. The explanation of such a significant difference in activation energy rates is the formation of intermetall $FeNi_3$ in the range of 72–77 mass % of Ni, as well as that the reduction activation energy of a particular substance is lower then in solid solution of γ+$FeNi_3$ within the concentration range of 60–70 mass. % and 80–100 mass. % of Ni.

Investigation of catalytic activity of Ni-Fe systems in the reaction of CO_2 hydrogenation was performed. Among the tested samples, $Ni_{80}Fe_{20}$ catalyst with the most specific surface area showed the best performance at 300–500°C, and the methane yield amounted to 62%. $Ni_{75}Fe_{25}$ sample with smallest specific surface area showed the worst catalytic performance in term of conversion of CO_2 and yield for CH_4. The correlation between samples' phase composition and their catalytic activity was estimated.

Keywords: reaction of CO_2 hydrogenation, methanation, Ni-Fe catalysts, catalytic activity.

УДК 544.272

О. Яковенко, асп.
eveon@ukr.net;
В. Півницька, студ.;
В. Казіміров, д-р хім. наук;
О. Роїк, канд. хім. наук;
В. Сокольський, д-р хім. наук
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

СТРУКТУРА РОЗПЛАВІВ Al-Ge-Ni ВЗДОВЖ ПЕРЕРІЗУ $Al_{60}Ge_{40}$ – $Al_{60}Ni_{40}$

Рентгенодифракційним методом та методом оберненого Монте-Карло проведено комплексне дослідження структури розплавів системи Al-Ge-Ni вздовж перерізу $Al_{60}Ge_{40}$ – $Al_{60}Ni_{40}$. Встановлено суттєвий вплив нікелю на формування атомної структури потрійних розплавів, що обумовлено інтенсивною взаємодією атомів в парах Al-Ni та Ge-Ni, показано існування мікроугрупувань рідкого германію в розплаві складу $Al_{61}Ge_{28,5}Ni_{10,5}$ та мікроугрупувань, близьких за складом до інтерметаліду Ni_5Ge_3 в розплаві складу $Al_{61}Ge_{15}Ni_{24}$.

Ключові слова: розплав Al-Ge-Ni, метод оберненого Монте Карло, локальна структура розплаву.

Вступ. Сплави алюмінію з нікелем широко використовуються в авіаційній та космічній промисловості і відомі як суперсплави. Одним з основних методів з'єднання деталей із цих сплавів є дифузійне зварювання, що передбачає застосування хімічно спорідненого матеріалу з нижчою температурою плавлення. Зручним кандидатом є потрійні сплави Al-Ge-Ni завдяки тому факту, що германій з алюмінієм та нікелем у твердому стані формують евтектики. Якщо фазові рівноваги в твердих сплавах системи Al-Ge-Ni досить добре досліджені, то структура рідкої фази ще потребує детального вивчення.

Потрійні сплави Al-Ge-Ni з вмістом нікелю ≤ 50 ат.% утворюють ряд потрійних сполук: τ_1 ($AlGeNi_2$, просторова група oC24, тип $CoGe_2$), τ_2 ($Al_{15}Ge_4Ni_3$, просторова група cI88) та τ_3 ($Al_4Ge_6Ni_5$, просторова група cF12, тип CaF_2), що співіснують поряд з кристалічним германієм та бінарними інтерметалідами Al_3Ni, Al_3Ni_2 та AlNi [1], причому розчинність Германію в Al_3Ni_2 сягає 3,0 ат.%, а

© Яковенко О., Півницька В., Казіміров В., Роїк О., Сокольський В., 2016

в AlNi – до 7,0 ат.%. При швидкому загартуванні розплаву методом спінінгування на мідний диск, що обертається, в досить вузькій концентраційній області з центром у $Al_{61}Ge_{28,5}Ni_{10,5}$ [2] можна отримати зразки, що містять аморфну фазу, структурний аналіз якої вказує на присутність високовпорядкованих зон, збагачених атомами Нікелю, та некристалічних зон, збагачених атомами Германію [3].

Методи та об'єкти дослідження. Досліджувані зразки було одержано сплавленням алюмінію (99,99 %), монокристалічного зонноочищеного германію та нікелю (99,96%) в електродуговій печі в інертній атмосфері. Криві інтенсивності розсіяного рентгенівського випромінювання отримані на автоматичному θ-θ дифрактометрі в діапазоні кутів розсіювання 6–92°, при фіксованому часі набору імпульсів, з використанням монохроматизованого MoK_α-випромінювання при температурі на 50°C вище лінії ліквідус та при 1350°C. Нормування експериментальних даних до електронних одиниць проведено з урахуванням дисперсійних поправок в атомних факторах, поляризації, некогерентного розсіювання з подальшим використанням для розрахунку кривих структурного фактору (СФ) та функції парного розподілу атомів (ФПРА).

Моделювання структури розплавів проводилося методом оберненого Монте-Карло [4]. Число атомів в основній комірці, яка мала форму куба, становило 10^4, розмір комірки відповідав атомній густині досліджуваного розплаву, а співвідношення між типами атомів – стехіометричному складу розплаву. Як обмеження при моделюванні використана відстань найближчого підходу двох атомів, що визначалася як точка перетину вісі абсцис кривою ФПРА для випадку однакових атомів і як середнє арифметичне для різних атомів. Отримані структурні моделі розплавів у вигляді масиву координат атомів аналізувалися статистично-геометричним методом Вороного-Делоне.

Результати та їх обговорення. Для встановлення особливостей зміни структури розплавів при заміні германію на нікель, окрім потрійних розплавів складу $Al_{61}Ge_{28,5}Ni_{10,5}$ та $Al_{61}Ge_{15}Ni_{24}$, для порівняння також були використані дані для раніше досліджених розплавів $Al_{60}Ge_{40}$ та $Al_{60}Ni_{40}$ (рис. 1). Розраховані криві структурного фактору для температур поблизу лінії ліквідус наведені на рис. 2а, структурні параметри розплавів (положення Q_1 та висота $S(Q_1)$ першого піку СФ, положення Q_2 та висота $S(Q_2)$ другого піку СФ, положення R_1 та висота $g(R_1)$ першого максимуму ФПРА наведено у табл. 1.

Як видно з представлених залежностей, при збільшенні вмісту Ni спостерігається зсув першого та наступних максимумів структурного фактору в бік більших значень вектору розсіювання, а також зростання інтенсивності максимумів СФ. Як було показано раніше, асиметрія першого максимуму СФ бінарних розплавів системи Al-Ge пов'язана з мікронеоднорідною структурою, обумовленою співіснуванням мікроугрупувань із структурою рідкого германію та мікроугрупувань структурно однорідного розчину Al-20 ат.% Ge [5]. Вказана асиметрія першого максимуму зберігається для розплаву складу $Al_{61}Ge_{28,5}Ni_{10,5}$, що вказує на присутність мікроугрупувань із структурою рідкого германію, оскільки наплив на малокутовій гілці співпадає з положенням першого максимуму кривої СФ рідкого германію.

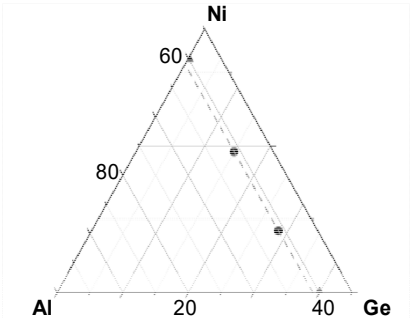

Рис. 1. Склади досліджуваних розплавів системи Al-Ge-Ni

При збільшенні вмісту Нікелю положення першого максимуму ФПРА, що відповідає найближчій міжатомній відстані, швидко зменшується, а його висота монотонно зростає в напрямку значень, характерних для розплаву $Al_{60}Ni_{40}$, вказуючи на зростання кількості сусідів у першій координаційній сфері при заміні в розплаві германію на нікель. Отримані значення структурних параметрів та їх концентраційна залежність вказують на суттєву роль Ni у формуванні атомної структури досліджених потрійних розплавів. При підвищенні температури до 1350°C спостерігається зсув першого максимуму кривої СФ потрійних розплавів системи Al-Ge-Ni в бік менших значень вектору розсіювання та незначне зростання найближчої міжатомної відстані (рис. 2б) як результат підвищення структурної однорідності розплавів.

Таблиця 1

Параметри кривих СФ та ФПРА досліджених розплавів

Склад, ат.%	T, °C	Q_1, Å^{-1}	$S(Q_1)$	Q_2, Å^{-1}	$S(Q_2)$	R_1,Å	$g(R_1)$
$Al_{60}Ge_{40}$	1000	2,61	1,49	5,17	1,16	2,70	2,35
	1230	2,61	1,52	5,24	1,12	2,65	2,29
$Al_{61}Ge_{28,5}Ni_{10,5}$	1000	2,97	1,59	5,32	1,15	2,54	2,30
	1350	2,92	1,49	5,32	1,12	2,55	2,16
$Al_{61}Ge_{15}Ni_{24}$	1100	3,08	1,79	5,46	1,14	2,49	2,51
	1350	3,05	1,75	5,39	1,16	2,51	2,27
$Al_{60}Ni_{40}$	1600	3,06	1,88	5,68	1,15	2,43	2,57

Експериментальні та розраховані для отриманих статистичних моделей розплавів криві структурного фактору задовільно узгоджуються між собою (рис. 2а). Аналіз характеру впорядкування атомів в структурних моделях вказує на низьку кількість атомів, що входять до складу політетраедричних та поліоктаедричних кластерів – близько 2%, що не є характерним для типових металічних розплавів.

Для дослідження локальної структури атомів проведено розбиття модельного простору на поліедри Вороного та симплекси Делоне. Одним із зручних параметрів, який дозволяє оцінити характер впорядкування атомів в моделі є коефіцієнт сферичності ($K_{сф}$), який характеризує ступінь ізотропності найближчого оточення обраного типу атома. При аналізі концентраційної залежності коефіцієнту сферичності для локального оточення атомів Al та його середньоквадратичного відхилення спостерігається екстремум для складу $Al_{61}Ge_{15}Ni_{i24}$ (рис. 3а). На нашу думку, це обумовлено тим, що у цьому складі співвідношення вмісту атомів Ge:Ni близьке до інтерметаліду Ni_5Ge_3, що плавиться конгруентно, тому можна припустити існування в розплаві асоціатів схожого складу. При підвищенні температури значення $K_{сф}$ та його дисперсія зменшуються внаслідок дисоціації асоціатів Ni_5Ge_3 і реалізації більш однорідного впорядкування навколо атомів Алюмінію.

Для атомів Ni спостерігається монотонне зменшення $K_{сф}$ при зростанні кількості Ge (рис. 3б). Вказаний ефект обумовлений зменшенням ізотропії локального атомного оточення атомів Ni внаслідок інтенсивної взаємодії атомів Al та Ge з Ni. Враховуючи значно більші (за абсолютною величиною) значення ентальпії змішування в бінарних розплавах системи Ge-Ni (-40 кДж/моль) [6] та системи Al-Ni (-50 кДж/моль) [7], ніж в розплавах Al-Ge (-3,3 кДж/моль) [8], можна зробити висновок про конкуренцію між атомами Al та Ge у взаємодії з атомами Ni, що визначає структуру та властивості потрійних розплавів Al-Ge-Ni. При підвищенні температури до 1350°C значення $K_{сф}$ та його дисперсії практично не змінюються.

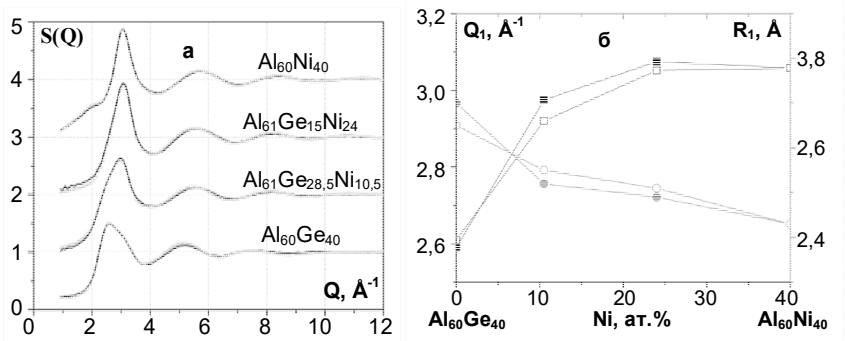

Рис. 2. а) Експериментальні (○○○) та модельні (—) криві СФ розплавів вздовж перерізу $Al_{60}Ge_{40}$ – $Al_{60}Ni_{40}$; б) Структурні параметри розплавів: Q_1 при температурі поблизу лінії ліквідус(-■-) та при 1350°C (-□-); R_1 при температурі поблизу лінії ліквідус (-●-) та при 1350°C(-○-)

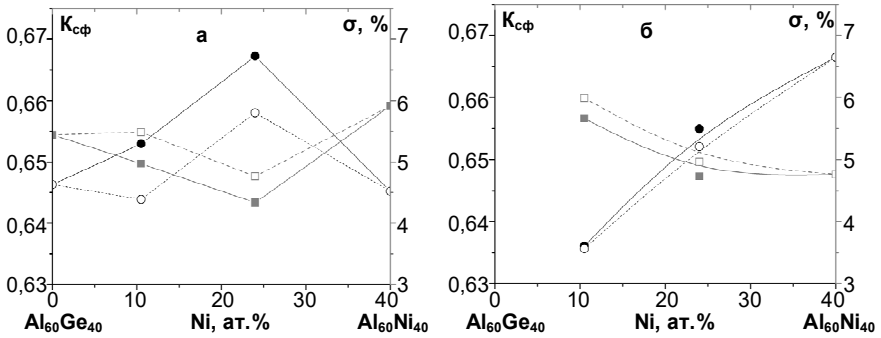

Рис. 3. Концентраційна залежність коефіцієнту сферичності та його дисперсії при розбитті простору: а) навколо атомів Al б) навколо атомів Ni. Значення $K_{сф}$ поблизу лінії ліквідус(-●-) та при 1350°C(-○-); σ поблизу лінії ліквідус (-■-) та при 1350°C (-□-)

Аналіз кутового розподілу між обраними атомами в модельних комірках показує, що для розплавів складу $Al_{60}Ge_{40}$ та $Al_{61}Ge_{28,5}Ni_{10,5}$ криві є практично однаковими, що вказує на подібність локальної структури розплаву. При збільшенні вмісту нікелю спостерігається істотна зміна форми максимумів, а саме чіткіше розділення максимумів при 57° та 105° й зростання їх інтенсивності, що свідчить про зростання ступеню впорядкованості розплаву.

Висновки. Проведено рентгенодифракційне дослідження та моделювання методом ОМК структури розплавів вздовж перерізу $Al_{60}Ge_{40}$ – $Al_{60}Ni_{40}$ системи Al-Ge-Ni. Встановлено зростання ступеня впорядкованості локальної атомної структури при збільшенні вмісту нікелю та конкурентний характер взаємодії в парах Al-Ni та Ni-Ge як визначального чинника у формуванні структури потрійних розплавів Al-Ge-Ni. Показана присутність кластерів, близьких до Ni_5Ge_3, в розплаві складу $Al_{61}Ge_{15}N_{i24}$ та мікроугрупувань із структурою рідкого германію в розплаві $Al_{61}Ge_{28,5}Ni_{10,5}$ при температурах поблизу лінії ліквідус.

Список використаних джерел

1. Reichmann T., Duarte L., Effenberger H., Leinenbach C., Richter K. Intermetallics, 2012, 28, 84–91.

2. Inoue A., Bizen Y., Kimura H.M., Masumoto T., Sakamoto M. J. Mater. Sci., 1988, 23, 3640–3647.

3. Matsubara E., Harada K., Waseda Y., Inoue A., Bizen Y., Masumoto T. J. Mater. Sci., 1988, 23, 3485–3489.

4. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал "Гео", 2000, 214 с.

N.N. Medvedev, Voronoi-Delaunay Method for Non-Crystalline Structures. Novosibirsk, SB Russian Academy of Science, 2000, 214 p. (in Russian).

5. Yakovenko O.M., Kazimirov V.P., Roik A.S., Golovataya N.V., Yaltanskii S.P., Sokol'skii V.E. J. Struct. Chem., 2016, 57, 112–120.

6. Jina S., Christian Leinenbacha C., Wanga J., Duarte L., Delsantec S., Borzonec G., Scott A., Watson A. Calphad, 2012, 38, 23–34.

7. Desai P.D. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987, 16(1), 109–124.

8. Eslami H. J. Less Common Met., 1979, 64, 31–44.

Надійшла до редколегії 07.09.16

А. Яковенко, асп.
eveon@ukr.net,
В. Пивницкая, студ.,
В. Казимиров, д-р хим. наук,
А. Роик, канд. хим. наук,
В. Сокольский, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

СТРУКТУРА РАСПЛАВОВ Al-Ge-Ni ВДОЛЬ СЕЧЕНИЯ $Al_{60}Ge_{40}$ – $Al_{60}Ni_{40}$

Рентгенодифракционным методом и методом обратного Монте Карло было проведено комплексное исследование структуры расплавов системы Al-Ge-Ni вдоль сечения $Al_{60}Ge_{40}$–$Al_{60}Ni_{40}$. Установлено определяющее влияние никеля на формирование атомной структуры тройных расплавов, что обусловлено интенсивным взаимодействием атомов в парах Al-Ni и Ge-Ni, показано существование микрогруппировок по типу жидкого германия в расплаве состава $Al_{61}Ge_{28,5}Ni_{10,5}$ и мокрогруппировок, близких к интерметаллиду Ni_5Ge_3, в расплаве состава $Al_{61}Ge_{15}Ni_{24}$.

Ключевые слова: расплав Al-Ge-Ni, метод обратного Монте Карло, локальная структура расплава.

O. Yakovenko, PhD Student
eveon@ukr.net,
V. Pivnytska, stud.,
V. Kazimirov, Dr. Sci.,
O. Roik, PhD,
V. Sokol'skii, Dr. Sci.
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

STRUCTURE OF Al-Ge-Ni MELTS ALONG THE $Al_{60}Ge_{40}$ – $Al_{60}Ni_{40}$ SECTION

X-ray diffraction study and Reverse Monte Carlo methods have been used to carry out a complex investigation of structure of Al-Ge-Ni melts along the section $Al_{60}Ge_{40}$–$Al_{60}Ni_{40}$. The experimental intensity curves have been obtained at temperatures near the liquidus line and at 1350°C. The structure factors (SF) and pair distribution functions (PDF) of the melts have been calculated. SF curves show the gradual transformation with increase in Ni content: a shift of the maximums to higher Q-values and significant increase of the height of first maximum, along with increase of height the first maximum of the PDF curves. An asymmetry of the first maximum of SF for $Al_{61}Ge_{28.5}Ni1_{0.5}$ melt, which is consistent with position of first maximum of SF for liquid germanium, points out presence of clusters with liquid germanium structure. With growth of temperature to 1350°C the shape of the first SF maximum is smoothed while position is shifted to lower Q-values in consequence of higher structure homogeneity of the melts.

The structure models of investigated melts have been constructed by means of RMC method. The basic cubic cell contained 10^4 particles with stoichiometric compositions; atomic number density of a melt and cut-off distances have been used as restrictions. An analysis of bond-angle distribution functions for atoms in obtained models shows an increase in level of structural organisation of local atomic structure with increase of Ni content. The concentration dependence of mathematical expectations and standard deviations of coefficient of sphericity for Voronoi polyhedra indicate an intensive interaction in Al-Ni and Ge-Ni pairs, leading to a significant impact of Ni atoms on formation of local atomic structure. As K_{sph} for VP around Al atoms in $Al_{61}Ge_{15}Ni_{24}$ melt reach an extreme value, a presence of clusters with composition, close to compound Ni_5Ge_3, have suggested.

Keywords: Al-Ge-Ni liquid alloy, Reverse Monte Carlo method, local melt structure.

УДК 547.814

Т. Шокол, канд. хім. наук
shokol_tv@univ.kiev.ua;
Н. Горбуленко, канд. хім. наук;
В. Хиля, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

МОДИФІКАЦІЇ 7-ГІДРОКСИ-3-(5-ФЕНІЛ-1,3,4-ТІАДІАЗОЛ-2-ІЛ)-6-ЕТИЛХРОМОНУ

Проведено модифікацію 7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-6-етилхромону карбоксильною функцією шляхом алкілування естерами галогеноцтових кислот та наступного гідролізу і досліджено трансформацію одержаної кислоти під дією гідроксиламіну у 2-[2-аміно-6-етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4H-7-хроменілокси]оцтову кислоту.

Ключові слова: 7-гідрокси-3-тіадіазолілхромони, алкілування, рециклізація, 2-амінохромон.

Вступ. Ізофлавони – вторинні метаболіти, які належать до великої групи природних естрогенів, виявляють лікувальні та профілактичні властивості при онкологічних, серцевосудинних, ендокринних захворюваннях та в разі порушення обміну речовин [1]. Заміна арильного радикалу в молекулах ізофлавонів на такі фармакофори як нітрогеновмісні гетероцикли привела до принципово нових структур, так званих "double drugs", потенційних бісфармакофорних лікарських засобів. Дослідження в галузі 3-азагетарилхромонів є обширними і різноманітними [2–5]. Проте тіадіазольні аналоги описані лише в декількох публікаціях [6–9].

Дизайн 3-тіадіазолілхромонів можна здійснити шляхом добудови тіадіазольного циклу до ядра хромону, що було продемонстровано в роботі [9] при конденсації 3-формілхромонів і тіосемікарбазиду з наступною циклізацією відповідного гідразиду. Раніше ми запропонували альтернативний метод синтезу 2-R-3-тіадіазолілхромонів шляхом побудови хромонового кільця на основі похідних тіадіазолу, який полягає у конденсації 2-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)ацетонітрилу з 4-етилрезорцином у модифікованих умовах реакції Губена-Геша з утворенням α-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-2,4-дигідрокси-5-етилацетофенону, який при взаємодії з ангідридами і галогенангідридами карбонових кислот приводить до тіадіазольних аналогів ізофлавонів [6, 8]. Термінальний 7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-6-етилхромон (**1**) було синтезовано формілюванням α-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-2,4-дигідрокси-5-етилацетофенону по Вільсмейєру в присутності етерату трифториду бору [6]. Серед хімічних властивостей похідних 7-гідрокси-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-6-етилхромонів було досліджено реакції ацилювання та рециклізації під дією гідразину [6, 7].

Результати та їх обговорення. Метою цієї роботи є розширення спектру поліфункціональності даних сполук шляхом введення карбоксильної та аміно функцій. Для здійснення цієї модифікації 7-гідроксихромон **1** було проалкіловано метил 2-бром- та етил 2-хлорацетатами в ДМФА в присутності поташу і одержано естери **2a,b**. В спектрах ^{1}H ЯМР продуктів **2a,b** зникає слабкопольний сигнал 7-ОН групи при 10,94 м.ч., властивий вихідному хромону **1** і з'являються характерні сигнали метильної або етильної груп і синглет метиленової групи при 4,96–4,99 м.ч.

Гідроліз естерової групи здійснено кип'ятінням естерів **2a,b** у суміші оцтової і сірчаної кислот і з високими виходами одержано 2-[6-етил-4-оксо-3-(5-феніл-1,3,4-тіадіазол-2-іл)-4*H*-7-хроменілокси]оцтову кислоту (**3**), що підтверджується зникненням у спектрі ^{1}H ЯМР сигналів протонів естерових груп і появою слабкопольного уширеного сигналу карбоксильної групи (13,06 м.ч.).

Одним із шляхів введення аміно функції у друге положення хромонового ядра є реакція оксимування хромонів. Відомо, що оксимування 2-заміщених 3-гетарилхромонів гідрохлоридом гідроксиламіну відбувається з розмиканням γ-піронового циклу і наступною циклізацією проміжних сполук у похідні регіоізомерних ізоксазолів. Для 2-незаміщених 3-гетарилхромонів можливе подальше розмикання ізоксазольного циклу з наступною внутрішньомолекулярною взаємодією нітрильної та гідроксильної груп з утворенням 2-амінохромонів [10, 11]. При взаємодії кислоти **3** з гідрохлоридом гідроксиламіну у піридині нами був виділений продукт **4**, який не дає забарвлення зі спиртовим розчином $FeCl_3$. У спектрі ^{1}H ЯМР сполуки **4** спостерігаються три однопротонні синглети в слабкому полі, які відповідають протонам ОН (13,07 м.ч.) та NH_2 групп (9,38, 10,06 м.ч.). Слід відзначити, що протони аміногрупи спостерігаються окремо через утворення одним з них внутрішньомолекулярного водневого зв'язку з ато-

© Шокол Т., Горбуленко Н., Хиля В., 2016