

ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XVIII Міжнародної конференції студентів та аспірантів
«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

Book of abstracts

XVIII International Conference for Students and PhD Students
«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Спонсори проведення конференції Conference Sponsors



ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова комітету:

Воловенко Юліан Михайлович – декан хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н., професор

Співголова комітету:

Куцєвол Наталія Володимирівна – заступник декана хімічного факультету, д.х.н., пров. н. с.

Члени комітету:

Войтенко Зоя Всеволодівна – заступник декана хімічного факультету, д.х.н., професор

Запорожець Ольга Антонівна – завідувач кафедри аналітичної хімії, доктор хімічних наук, професор

Колендо Олексій Юрійович – завідувач кафедри хімії високомолекулярних сполук, д.х.н., професор

Малишева Марія Львовна – доцент кафедри фізичної хімії, к.х.н.

Павленко Вадим Олександрович – заступник декана хімічного факультету, к.х.н., доцент

Слободяник Микола Семенович – завідувач кафедри неорганічної хімії, д.х.н., професор, член-кор. НАН України

Фрицький Ігор Олегович – завідувач кафедри фізичної хімії, д.х.н., професор

Хиля Володимир Петрович – завідувач кафедри органічної хімії, д.х.н., професор, член-кор. НАН України

Секретар комітету:

Москвіна Вікторія Сергіївна – науковий співробітник кафедри органічної хімії, к.х.н.

Відповідальні за роботу секцій:

«Аналітична хімія» - *Сумарокова Галина Сергіївна*, інж. каф. аналіт.х.

«Неорганічна хімія» - *Фесич Ігор Володимирович*, м. н. с. каф. неорг. х, к.х.н.

«Органічна хімія» - *Григоренко Олександр Олегович*, доц. каф. орг. х., к.х.н.; *Малець Єгор Сергійович*, ст. 4-го к. каф. орг. х.

«Фізична хімія» - *Вакалюк Анна Василівна*, асп. каф. фіз. х.

«Хімія високомолекулярних сполук» - *Гарагуц Юлія Іванівна*, ст. 2-го к. магістрат. каф. хімії ВМС

Шановні учасники конференції!

Раді вітати Вас на XVIII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ».

Наша конференція, що постала на ідеї зібрати разом талановиту молодь на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка, приурочена до Всесвітнього дня науки. Роль та значення науки з кожним роком підвищується, а наукові досягнення молоді – студентів та аспірантів – це те «родюче зерно», від якого залежить розвиток наукового потенціалу нашої держави.

Маємо надію, що під час роботи конференції Ви отримаєте нові знання та досвід, задоволення від виступів та від обговорення актуальних питань хімії, насолодитесь науковою робочою атмосферою та з ще більшим натхненням будете продовжувати свої дослідження.

Бажаємо всім учасникам успіхів на конференції, а також в щоденних наукових трудах!

ІМЕННІ СТИПЕНДІЇ В УНІВЕРСИТЕТІ СВЯТОГО ВОЛОДИМИРА

Трохименко О. М., Запорожець О. А., Трохименко А. Ю.

Київський національний університет

імені Тараса Шевченка

trohimenko@univ.kiev.ua

Як відомо, Київський національний університет імені Тараса Шевченка з дня заснування у 1834 р. та по 1918 р. мав назву Київського імператорського університету Святого Володимира. У 1834–1852 рр. підготовка кваліфікованих кадрів для державної служби, системи освіти та охорони здоров'я здійснювалася в університеті, поряд із своєкоштною, також в рамках так званого інституту казеннокоштных (держбюджетних) студентів. Після здобуття фаху вони, згідно попередньої письмової угоди, зобов'язувались відпрацювати шестирічний термін учителями, лікарями або чиновниками. Але студент втрачав казенне утримання в разі нескладання іспиту або порушення правил внутрішнього розпорядку.

У 1858 р. інститут казеннокоштных студентів Університету Св. Володимира скасовано, а казенне утримання замінено стипендіями. Причому, більшість іменних стипендій надавалася не з державного бюджету, як це практикується наразі, а приватним коштом. Відомості про ці стипендії є обмеженими. Фундатори стипендій та особистості, на честь яких засновано ці іменні стипендії, і сьогодні заслуговують на увагу й добру згадку.

В архіві університету збереглися дані про такі іменні стипендії:

1862 р. – стипендія ім. св. Кирила і Мефодія (створили старослов'янські азбуку й мову, християнські проповідники);

1869 р. – стипендія ім. графа О. О. Бобринського (походив з царського роду, підприємець, меценат, граф-трудівник, його коштом діяло 37 навч. закл.);

1870 р. – стипендія кавказьким уродженцям;

1872 р. – стипендія ім. Бунге (професор Київського університету);

1878 р. – стипендія Кубанського козачого війська;

1879 р. – стипендія ім. М. Пирогова (хірург-новатор, першим ввів ефірний наркоз при оперативних втручаннях);

1879 р. – стипендія ім. Солов'йова (філософ, богослов, поет, публіцист, літер. критик з українським корінням);

1884 р. – стипендія ім. І. Бродського (фундатор стипендії син І. Бродського – підприємець і меценат Л. І. Бродський);

1886 р. – стипендія ім. В. Караваєва (доктор медицини, професор Київського університету) (фото 1, 2).



Фото 1. Портретна галерея видатних осіб університету на другому поверсі головного навчального корпусу. На передньому плані – портрет Караваєва В. О.



Фото 2. Вул. Краваєвська (1991–1919 р.р.), теперішня Льва Толстого

1887 р. – стипендія ім. О. Х. Грекова;

1894 р. – стипендія ім. М. Л. Бродського (син Л. І. Бродського);

1895 р. – стипендія ім. М. І. та Д. Л. Морозиць;

1901 р. – стипендія ім. Л. Послова; стипендія ім. С. Лур'є; стипендія ім. З. Барщевської (ймовірно, представниці київської родини Барщевських, зокрема, М. І. Барщевський – книговидавець, письменник); стипендія ім. А. Односумова; стипендія ім. Є. Бородіної (ймовірно, представниці родини Бородіних. Найславетнішим представником цієї родини є Олександр Порфірович Бородин, який закінчив Медико-хірургічну академію в Петербурзі, займався науковою, педагогічною й громадською діяльністю. Учень М. Зініна, автор більше 40 наукових робіт з хімії. Докторська дисертація на тему: «Про аналогії фосфорної і миш'якової кислоти в хімічних і токсикологічних відносинах». Розробив оригінальний спосіб одержання бромозаміщених жирних кислот дією на них бром у присутності солей срібла; одержав першу фторорганічну сполуку – фтористий бензоїл (1862 р.); досліджував ацетальдегід, описав альдоль і реакцію альдольної конденсації. Не дивлячись на вагомий науковий доробок, О. П. Бородин більше відомий як композитор, автор опер («Князь Ігор», «Царська наречена»), творів для оркестру (симфонія «Богатирська») та фортепіано); стипендія ім. Ф. Василевського (укр. письм., гром. д., чоловік письмен. Людмили Василевської (псевдонім Дніпрова Чайка)).

1902 р. – стипендія ім. В. та А. Грубер (В. Грубер - професор Імператорської Военно-медичної академії, анатом, учень М. Пирогова; А. Грубер, ймовірно, син В. Грубера); стипендія ім. І. Григоровича-Барського (Іван Григорович Григорівич-Барський – архітектор українського бароко, його архітектурні шедеври в Києві та околицях (у Межигір'ї, Козельці, Золотоноші) є широковідомими); стипендія ім. Ф. Рейєсмилера; стипендія ім. Нагуляю;

1903 р. – стипендія ім. М. Терещенка (Терещенки – козацько-міщанський рід з Глухівщини, який у 1870 р. отримав дворянський статус. Родоначальник роду Артем Терещенко (1794–1873рр.) розбагатів під час Кримської війни на постачанні хліба й корабельного лісу для війська, пізніше зайнявся цукроварінням та іншими галузями промисловості. Після селянської реформи 1861р. А. Терещенко і його сини – Микола, Федір і Семен, скуповуючи поміщицькі маєтки в Україні і Росії, стали на початку ХХ століття одними з найбільших землевласників Російської імперії (140000 десятин землі) і цукрозаводчиків в Україні (у 1911–1912рр. Терещенки мали 10 великих цукроварень). М. Терещенко (1819–1903рр.) був відомим меценатом та одним із фундаторів Київського й Глухівського музеїв; мистецькі колекції М. Терещенка стали основою майбутніх музеїв українського мистецтва і картинної галереї в Києві. Його дочка Варвара разом з чоловіком Богданом Ханенком була фундатором музею західноєвропейського мистецтва у Києві й ініціатором художньої промисловості (майстерні вишивок) на Київщині. Онук Миколи, Михайло Терещенко (1888–1956рр.) – рос. політ. д., чл. IV Держ. Думи, у 1915–1917рр. був головою Военно-Промисл. Коміт. в Києві, згодом міністром фінансів (березень–травень 1917р.) і закордон. справ (травень–жовтень 1917р.) Тимчасового Уряду; брав участь у переговорах з Українською Центральною Радою. Після жовтневого перевороту емігрував, помер у Монако. Частина сучасних нащадків цього роду повернулася до Києва та Глухова й отримала громадянство України. Одна з вулиць у центрі Києва носить ім'я цієї родини, пам'ять про яку увічнено також на монеті та поштовій марці України (фото 3)).



Фото 3. Рід Терещенків на монеті та поштовій марці України (2014 р.)

1904 р. – стипендія ім. *І. Приз*; стипендія ім. князя *Трубецького* (Трубецькі – давній лит.-руськ (укр.) княжий рід; за деякими даними, один з князів Трубецьких був у штаті лабораторії медичної хімії Університету);

1908 р. – стипендія ім. *Миколи Івановича Черняєва* (публ., літ. і театр. критик);

1910 р. – стипендія ім. *вдови Д. І. Язикової* (яка, ймовірно, має відношення до древнього роду Язикових; знаменитими представниками різних гілок цього роду є поет М. М. Язиков (1803–1846рр.) та поет і композитор М. О. Язиков (1847–1919рр.), автор відомого романсу «Ночь светла»); стипендія ім. *К. Ф. Кришековського*; стипендія ім. *К. Є. Троцини* (автор праці «Историческое развитие судоустройства в России от времен великого князя Иоанна III до наших дней». – Киев : Университетская типография, 1847. – 355 с.);

1918 р. – стипендія ім. «*Червоного Хреста Південно-Західного фронту в пам'ять завойованої волі*» – пільги демобілізованим студентам для вступу до університету.

Як на нас, то цей матеріал потребує дослідження «білих плям», що залишилися, та, крім пізнавального, має ще й виховне значення для молодої людини, змушує її задуматися над своєю подальшою долею, над значенням родини в її житті та над тим, що в Україні є чимало досить заможних людей, однак, меценатів, на жаль, наразі набагато менше, ніж за часів діяльності університету Святого Володимира.

Може хтось із учасників даного заходу згодом стане одним із них?

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІЮ У ФОРМІ КОМПЛЕКСУ З АЛЮМІНОНОМ

Андрєєва Д.В., Зінько Л.С., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *daha_smiley@mail.ru*

Іони магнію надходять у поверхневі води суходолу та мінеральні води внаслідок розчинення у воді гірських порід, мінералів, солей тощо. Вміст магнію у водах коливається в межах 1-100 мг/л. Вміст елементу у питній та технічній водах є важливим та обов'язковим показником їх якості. До вмісту магнію у воді контрольно-аналітичні лабораторії висувають жорсткі вимоги. Наявність великих кількостей магнію у воді призводить до утворення тривких накипів. Тривале вживання в їжу води з підвищеним вмістом солей магнію (ГДК (Mg^{2+})=50 мг/л) може викликати у людей різноманітні патологічні стани, зокрема сечокам'яну хворобу, склероз і гіпертонію.

Для визначення вмісту іонів магнію у поверхневих водах суходолу, а також питних та мінеральних водах найчастіше використовують титриметричний метод. Значно більшою чутливістю характеризуються методи потенціометрії та полуменевої спектрометрії, мас-спектрометрія, метод мічених атомів. Однак, перераховані методи не дозволяють проводити визначення аналітів поза межами лабораторії. Одним з кращих відомих способів поліпшення чутливості є використання твердофазних реагентів, зокрема на основі високодисперсних кремнеземних матеріалів. Такі твердофазні реагенти широко використовуються для розробки кольорових тест-шкал, а також зручних і експресних сорбційно-спектроскопічних методик визначення аналітів різної природи. Модифіковані четвертинними амонієвими солями силікагелі є ефективним адсорбентами для вилучення комплексів аніонного типу. Раніше нами показано перспективність розробки тест-шкали для визначення магнію на основі індикаторного комплексу з алюміноном [1].

Метою роботи є розробка кольорової тест-шкали та умов візуально-тестового визначення магнію з алюміноном.

Досліджено взаємодію алюмінону з магнієм у розчині залежно від рН та складу розчину. Вивчено сорбцію індикаторного комплексу на поверхні мезопоруватого (Silica Gel 60, Merck) та непоруватого (Sillardum M) силікагелю, модифікованого четвертинною амонієвою сіллю тетрадециламонію бромідом. На основі проведених сорбційно-спектроскопічних досліджень обрано кращий сорбент, придатний для вилучення аніонного комплексу алюмінону з магнієм з водного розчину. Оптимізовано умови сорбційного концентрування індикаторного комплексу на поверхні сорбенту та розроблено тест-шкалу для визначення магнію. Показано можливість розробки на цій основі візуально-тестової та сорбційно-спектроскопічної методик визначення магнію. Тест-шкалу апробовано при визначенні магнію у робочих розчинах.

1. Ящук І.М., Зінько Л.С., Запорожець О.А. Індикаторні системи для тест-визначення кальцію і магнію // Тези доповідей на 17-й Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» – Київ, 2016. – с. 113.

ПАРОФАЗНА ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ АЛІФАТИЧНИХ АЛЬДЕГІДІВ C1-C5

Бакун М.В., Захарків І.Б., Зуй М.Ф.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *maschunchick@yandex.ru*

Аліфатичні альдегіди C1-C5 – відносно леткі, полярні і реакційноздатні органічні речовини, які негативно впливають на здоров'я, сильні алергени та цитотоксичні. Найбільш агресивний – формальдегід, який відносять до першої групи канцерогенності за класифікацією Міжнародного Агентства з вивчення раку (the International Agency for Research on Cancer, IARC). Завдяки вираженим дезінфікуючим властивостям може використовуватись як консервант в харчовій та косметичній промисловості, може утворюватися при розкладанні підсолоджувача аспартаму, окисненні поліненасичених жирних кислот, тощо. Ацетальдегід може виникати у продукції внаслідок ферментативних процесів, самоокиснення етанолу та фенольних сполук у харчових продуктах, наприклад, молочних виробів і фруктових напоїв. Систематичне споживання ацетальдегіду спричиняє порушення у роботі серцевої, нервової систем, печінки, погіршує метаболізм ацетатів в організмі.

Аналіз коротколанцюгових аліфатичних альдегідів значно ускладнений внаслідок їх низького вмісту, високої полярності та складної матриці зразків. Для виділення і концентрування малих кількостей використовують високоефективний метод твердофазної мікроекстракції, який у парофазному виконанні дозволяє нівелювати значний матричний ефект і досягти високих коефіцієнтів концентрування та чутливості визначення.

В даній роботі було оптимізовано умови проведення твердофазної мікроекстракції аліфатичних альдегідів C1-C5: загальний об'єм розчину 5,0 мл, концентрація натрій хлориду – 6,0%, концентрація дериватизуючого реагенту (аналог о-пентафторбензилгідроксиламіну) – 6,0 мкг/мл, рН розчину 4,0. Реакцію дериватизації проводять у термостаті при 30,0°C протягом 30 хв. Термодесорбція 2 хв в інжекторі газового хроматографа. Концентраційний діапазон визначення альдегідів C1-C5 становить 0,3-2,4 мкг/мл, межі виявлення за 3s-критерієм дорівнюють 0,15-0,27 мкг/мл. Запропонована методика парофазної твердофазної мікроекстракції апробована для визначення альдегідів у безалкогольних напоїв, молоці та йогурті. Отримані результати характеризуються достатньою відтворюваністю, $S_r \leq 10\%$ ($n=3$; $P=0,95$).

КОНДЕНСОВАНИ БЕНЗОТІАЗОЛИ І БЕНЗОІМІДАЗОЛИ ДЛЯ АЦИДИМЕТРІЇ БІОЛОГІЧНИХ РІДИН

*Борисова М.О., Кир'якулов В.О., Макеєв А.М., Шемеген Р.В., Кеда Т.Є.,
Хиля О.В., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *marharyta96@gmail.com*

Флюоресцентна спектроскопія набула інтенсивного розвитку завдяки можливості впровадження інноваційних ідей не лише як метод для кількісного визначення неорганічних йонів та різноманітних органічних сполук, а й для з'ясування структур та функцій макромолекул, дослідження живих біологічних систем. Важливе місце в люмінесцентному аналізі займають методики, що використовують барвники органічної природи, оскільки останні мають високі коефіцієнти екстинкції та квантові виходи, характеризуються швидким аналітичним відгуком.

Цікавим полем дослідження є створення та впровадження в аналізі органічних реагентів, що діють як «On-Off» або «Off-On» реагенти, характеризуються відповідно зменшенням або збільшенням інтенсивності люмінесценції залежно від здатності до комплексоутворення з певним іоном чи рН розчину. Такі реагенти знаходять застосування в кількісному люмінесцентному визначенні неорганічних іонів, визначенні рН, зокрема біологічних систем. Визначення кислотності об'єктів відіграє важливу роль в різних дослідженнях, таких як контроль хімічних процесів, моніторинг екологічного стану та діагностування захворювань, зокрема онкозахворювань і нейродегенеративних розладів.

Розробка ацидиметричних зондів є актуальним напрямком, з огляду на необхідність синтезу нових органічних сполук з наперед заданими властивостями. Розроблені раніше «On-Off» та «Off-On» барвники на основі конденсованих ціанопіридинів запропоновані для вимірювання кислотності біологічних рідин. Методика придатна для люмінесцентного визначення рН шлункового соку.

Метою цієї роботи є встановлення впливу будови центрального ароматичного ядра та замісників ароматичного ряду конденсованих бензотіазолів і бензоімідазолів на спектральні властивості сполук. Методами молекулярної спектроскопії вивчено характеристики низки конденсованих бензотіазолів і бензоімідазолів. Отримано умовні константи протонування, розраховано квантові виходи молекулярних та протонованих форм реагентів в етанолі. Вивчено вплив кислот та основ, та показано, що сполуки можуть бути використані як «On-Off», «Off-On» чи «Off-On-Off» люмінесцентні реагенти для визначення рН розчинів.

ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА «2-(4-ДИМЕТИЛАМІНОФЕНІЛ)- 3-ГІДРОКСИ-4H-ХРОМЕН-4-ОН-Zr(IV)» ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ

Вольхіна О. Р., Зінько Л. С., Запорожець О. А., Пивоваренко В. Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: olvolkh@gmail.com

Морин і кверцетин (похідні 3-гідроксифлавонолу) активно застосовуються у методах молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії, що обумовлено задовільною контрастністю аналітичних реакцій за їх участі, а також високими молярними коефіцієнтами поглинання і задовільними квантовими виходами утворених ними аналітичних форм. На основі реакцій руйнування індикаторних систем з морином і кверцетином розроблена низка чутливих фотометричних і люмінесцентних методик визначення неорганічних аніонів. В основу ще більш чутливої та значно більш вибіркової аналітичної методики визначення біоактивних аніонів, зокрема флуориду, покладено реакцію утворення різнолігандної комплексної сполуки Zr(IV) з морином і флуоридом [1]. Недоліками морину та кверцетину як аналітичних реагентів є незадовільна вибірковість і відносна нестабільність їхніх розчинів у часі. Реагент 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он має схожу будову, однак, вигідно відрізняється меншою кількістю функціонально-аналітичних угруповань та значно більшою стійкістю в часі, і може бути перспективною альтернативою для розробки чутливих та вибіркових методик визначення аніонів. Раніше було досліджено протолітичні і комплексоутворюючі властивості 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-ону і показано можливість його використання для визначення флуориду [2].

Метою даної роботи було оптимізація умов визначення флуориду та оксалату з використанням індикаторного комплексу 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-ону з Zr(IV).

Метами молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії досліджено взаємодію в конкурентній системі «Zr(IV) – 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он – неорганічний аніон (флуорид, оксалат)» залежно від вмісту компонентів розчину, а саме: кислотності середовища, вмісту спирту, а також концентрації та співвідношення компонентів індикаторного комплексу. На основі проведених досліджень оптимізовано умови отримання аналітичних відгуків та отримано пропорційні залежності інтенсивності та люмінесценції від вмісту флуорид/оксалат-іонів, які можуть бути покладені в основу розробки чутливих фотометричних та люмінесцентних методик їх визначення методами знебарвлення та гасіння люмінесценції відповідно. Охарактеризовано чутливість розроблених методик та діапазони визначуваних концентрацій. Запропоновано схеми взаємодії в системі «індикаторний комплекс – флуорид/оксалат-іон». Досліджено можливість утворення в індикаторній системі різнолігандних комплексних сполук за участі 2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-ону, Zr(IV) та флуорид/оксалат-іону. Кращі з розроблених умов визначення флуориду та оксалату апробовано при визначенні аніонів у робочих розчинах.

1. O.A. Zaporozhets, A.S. Paustovska, L.S. Zinko, V.I. Davydov. A Simple and Sensitive Fluorescence Method for Fluoride Determination in Dietary Supplements, Fluorinated Salts, and Tea // Food Anal. Methods, 2016. – Vol. 9. – Pp.: 3193–3200.

2. D. Ivanko, O. Zaporozhets, V. Pivovarenko, L. Zinko. Luminescence And Protolytical Properties Of 2-(4-Dimethyl-Aminophenyl)-3-Hydroxy-4h-Chromen-4-One Phototautomers // 8-th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev.– Toulouse. –1-4th of June, 2015. – P.157.

МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ НІКЕЛЮ ПІРИДИЛАЗОРЕАГЕНТАМИ У ФАЗУ НЕІОННОЇ ПАР

Долюк Т.В., Лелюшок С.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: tdolyuk1103@ukr.net

Надмірна кількість нікелю вважається дуже токсичною і може мати негативні наслідки для здоров'я. Попадання великої кількості нікелю в організм людини з навколишнього середовища, в наслідок роботи підприємств гірничорудної промисловості, машинобудівних, металообробних, хімічних, приладобудівних та інших, що використовують в технологічних процесах різні сполуки нікелю, може викликати шлунково-кишкові розлади, підвищення рівня еритроцитів, нирковий стрес, хронічний бронхіт, зниження функції легень, а в деяких випадках і рак легенів. Питна вода, яка має велику кількість нікелю, може призвести до захворювань нирок та клітин крові. Також сполуки нікелю викликають алергічні реакції організму та можуть бути канцерогенами. Саме тому велика увага приділяється токсичності нікелю при його низьких концентраціях. Тому, розробка експресних та чутливих гібридних методик з попереднім концентруванням для визначення нікелю в різноманітних об'єктах є актуальною задачею. Одним з перспективних напрямів в методах концентрування є міцелярна екстракція розчинами поверхнево-активних речовин (ПАР). Перевагами міцелярної екстракції є використання для аналізу невеликих об'ємів проби, досягнення високих коефіцієнтів концентрування, легкість поєднання з різними методами аналізу.

Тому, метою роботи було розробити методику атомно-абсорбційного визначення нікелю з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням в об'єктах з його низьким вмістом. У роботі було досліджено залежність повноти вилучення нікелю у міцелярну фазу піридилазореагентами від кислотності середовища та концентрації органічних аналітичних реагентів. Вибір останніх, а саме ПАН і ПАР був обумовлений тим, що вони утворюють стійкі комплекси, мають достатньо високу гідрофобність та на їхньому прикладі зручно прослідкувати вплив гідрофобності ліганду на ефективність міцелярно-екстракційного вилучення нікелю у фазу НПАР. Так, при використанні для екстракції 4-(2-пиридилазо)резорцину в якості хелатоутворюючого реагенту плато екстракційної кривої спостерігається при рН 3,5-6, в той же час при використанні 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолу повного вилучення металу вдалося досягти в інтервалі кислотності 5,5-10,5. Встановлено, що повне вилучення нікелю у міцелярну фазу Triton X-100 досягається при використанні для екстракції 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолу. Також, у роботі показано прояв ефекту «гість-хазяїн» при дослідженні впливу гідрофобності катіонних ПАР на ефективність міцелярно-екстракційного вилучення нікелю 4-(2-пиридилазо)резорцином. Отримані результати дозволили розробити методику атомно-абсорбційного визначення нікелю 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням. Методику було апробовано для оцінки вмісту нікелю у п'яти зразках чаю, а саме чай чорний торгових марок «Richard», «Batic», «Huleys» і чай зелений торгових марок «Greenfield», «Huleys» та фізіологічного розчину для ін'єкцій фармацевтичної компанії «Віола».

ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ З 6-ХЛОРО-2-(4-ДИМЕТИЛАМІНОФЕНІЛ)-3-ГІДРОКСИ-4H-ХРОМЕН-4-ОНОМ

Головатенко А.Ю., Зінько Л.С., Запорожець О.А., Пивоваренко В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: n.golovatenko@i.ua

Похідні 3-гідроксифлавонів, завдяки своїй подібності до відомих спектрофотометричних реагентів і, водночас, ефективних люмінесцентних зондів морину та кверцитину, знайшли достатньо широке застосування в аналітичній практиці для визначення як металів, так і неметалів в різноманітних зразках. Застосування індикаторних систем на основі комплексів морину та кверцитину дозволило розробити ряд фотометричних та люмінесцентних методик кількісного визначення деяких аніонів, зокрема з використанням конкурентних реакцій та реакцій утворення різнолігандних комплексів. Реагент 6-хлоро-2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-он (R) має схожу до морину будову, однак, через відсутність гідроксогруп є більш вибіркоким та значно більш стійким у часі. Зростання інтересу до даних сполук обумовлено високою їх чутливістю до природи оточення, задовільними оптичними характеристиками та високими квантовими виходами. Раніше нами досліджено протолітичні властивості R та показано можливість його застосування як чутливого зонда для визначення малих вмістів води у ацетонітрилі [1]. Показано, що флуоресціюючий комплекс, утворений при взаємодії реагенту з Zr(IV) у кислому середовищі може бути використаний як аналітична форма для визначення мікрокількостей металу та аніонів, що руйнують його [1]. Дослідження хіміко-аналітичних властивостей запропонованої на основі 6-хлоро-2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-ону індикаторної системи для визначення аніонів-комплексоутворювачів залишається актуальним питанням.

Метою даної роботи стала розробка умов застосування індикаторної системи на основі комплексної сполуки Zr(IV) з 6-хлоро-2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-оном для фотометричного та люмінесцентного визначення аніонів флуориду, оксалату та фосфату.

Досліджено оптичні та люмінесцентні властивості індикаторної системи на основі 6-хлоро-2-(4-диметиламінофеніл)-3-гідрокси-4H-хромен-4-ону та Zr(IV) у присутності аніонів-комплексоутворювачів, зокрема флуориду, оксалату та фосфату. З метою встановлення оптимальних умов отримання аналітичного відгуку досліджено оптичні та люмінесцентні властивості реагенту та комплексу, залежно від концентрації індикаторного комплексу, співвідношення компонентів індикаторної системи та кислотності середовища. Показано, що в присутності флуориду, оксалату та фосфату спостерігається руйнування індикаторного комплексу, що супроводжується його знебарвленням та гасінням люмінесценції. Отримані градувальні залежності, що характеризуються високими коефіцієнтами кореляції. Розраховані за 3s-критерієм межі виявлення аніонів у оптимальних умовах визначення свідчать про високу чутливість методик та перспективність застосування індикаторного комплексу для кількісного визначення флуориду, оксалату та фосфату методами молекулярної абсорбційної та емісійної спектроскопії. Досліджено можливість утворення різнолігандних комплексів у присутності даних аніонів. Метрологічні характеристики методик перевірено при визначенні аніонів у робочих розчинах.

1. I. O. Zhurba, L. S. Zinko, O. A. Zaporozhets, V. G. Pivovarenko. Fluorometric Study of Zr(IV) Interaction with 6-Chloro-2-(4-Dimethylaminophenyl)-3-Hydroxy-4H-Chromen-4-One // 8-th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev.– Toluese. –1-4th of June, 2015. – P.159.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНОГО 6-(1-ОКСОХРОМЕН-3-ІЛ)ІЗОХРОМЕН-1-ОНУ

Гончарова А.С., Бас Ю.П., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *gonchar_nasta@ukr.net*

Природні сполуки похідних лактону, зокрема кумарин та ізокумарин, знайшли широке використання як біологічно-активні речовини. А саме, кумарини у клітинах рослин виконують функції інгібіторів росту та використовуються як захисні речовини при ураженні рослин патогенними організмами. Крім того, кумарини та ізокумарини проявляють антимікробну, спазмолітичну, протипухлинну, протигрибкову, антигістамінну та антикоагулятивну дію на організм людини, що обумовлює широке їх застосування у фармацевтичній промисловості та медицині.

Похідні цих сполук використовують у хімічному аналізі як фотометричні реагенти та високочутливі люмінесцентні індикатори для визначення аніонів (ціанід-, флуорид-, пірофосфат-, ацетат-, бензоат-, дигідрофосфат іону тощо), а також різних іонів металів, зокрема Hg(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Al(III), Cr(III) і Ag(I). Таке широке використання похідних кумаринів та ізокумаринів у різних галузях обумовлює необхідність синтезу нових похідних цих сполук та дослідження їх хіміко-аналітичних властивостей та біологічної активності.

Тому, метою нашої роботи було дослідження хіміко-аналітичних властивостей та спектральних характеристик нової органічної сполуки, молекула якої містить фрагмент кумарину та ізокумарину (рис.1).

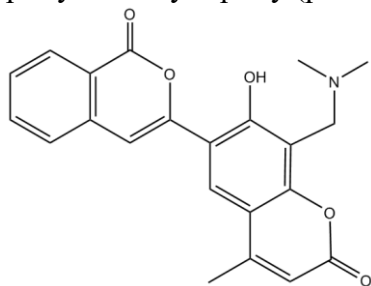


Рис.1. 8-[(диметиламіно)метил]-7-гідрокси-4-метил-6-(1-оксо-1*H*-ізохромен-3-іл)-2*H*-хромен-2-он (**R**)

Досліджено спектральні характеристики у розчинниках різної природи та вплив води на інтенсивність флуоресценції молекули реагенту. Визначено квантові виходи спиртового та диметилсульфоксидного розчину реагенту.

Спектроскопічними методами досліджено протолітичні рівноваги у розчині **R**. Так, у лужному середовищі спостерігається батохромний зсув з помітним гіперхромним ефектом у спектрах поглинання водно-спиртових розчинів реагенту, а у кислому середовищі спостерігається перерозподіл смуг поглинання з чітко вираженою ізобестичною точкою. При збільшенні кислотності середовища інтенсивність випромінювання досліджуваної сполуки зростає до pH=10. Подальше зростання pH розчину призводить до зменшення випромінювання через частковий гідроліз реагенту. Результати спектроскопічних досліджень були використані для розрахунку ефективних констант дисоціації досліджуваної сполуки.

З огляду на наявні функціональні угруповання даного реагенту перевірено його взаємодію з деякими іонами металів, що мають спорідненість до атомів Оксигену та Нітрогену, а також вплив аніонів на спектральні характеристики реагенту.

ОДНОЧАСНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ МЕТАБОЛІТІВ НІТРОФУРАНІВ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ ІЗ ОКТАДЕЦИЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Іванова О.М.^{1,2}, Алексєєв С.А.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: nauka@xema.com.ua

² ТОВ «ХЕМА», 03179, Київ, вул. Ак. Єфремова, 23

Нітрофурани – антибіотики, що широко використовуються у тваринництві, птахівництві, бджільництві та рибному господарстві для попередження розвитку інфекційних захворювань тварин. Недотримання правил забою тварин, а також надмірне використання антибіотиків нітрофуранового ряду призводить до накопичення залишкових концентрацій метаболітів антибіотиків в білкових структурах організму тварини. Вживання продуктів тваринного походження, що містять метаболіти нітрофуранів на рівні 1 мкг/кг продукту спричиняє появу алергічних реакцій, відхилення у функціонуванні печінки та нирок. Тому необхідно контролювати наявність даних метаболітів у продуктах харчування та використовувати методи, що здатні визначати метаболіти на рівні ГДК=1 мкг/кг (1 ppb).

Для кількісного визначення метаболітів нітрофуранів переважно використовують імуоферментний метод та рідинну хроматографію високого тиску із різними методами детектування аналітів. Проте, для точного визначення АОЗ та АМОЗ необхідно забезпечити кількісне вилучення метаболітів нітрофуранів із матриці продукту, де вони існують переважно у вигляді комплексів з білковими структурами.

У нашій роботі розроблена методика, яка дозволяє одночасно вилучати метаболіти АОЗ та АМОЗ з проб меду та їх наступного визначення методом ІФА. Вона полягає у попередньому кислотному гідролізі проби задля руйнування білкових комплексів та наступною дериватизацією метаболітів за допомогою о-нітробензальдегіду (рис. 1).

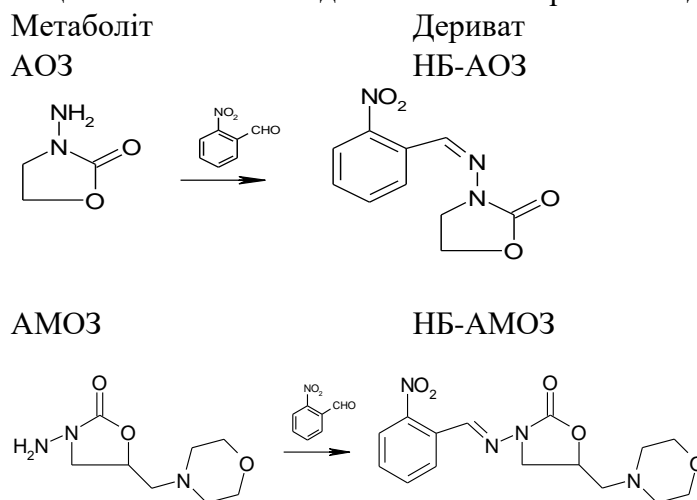


Рис.1. Схема дериватизації метаболітів нітрофуранів АОЗ та АМОЗ за допомогою о-нітробензальдегіду.

Одержані деривати (НБ-АОЗ та НБ-АМОЗ відповідно) виділяють з проби шляхом твердофазної екстракції на кремнеземі, модифікованому октадецильними групами із наступним елююванням метанолом. У оптимальних умовах (рН 4,0÷4,2) сорбент дозволяє вилучити 98% аналітів, а його ємність складає 2,7 мг/г за НБ-АМОЗ. Кількісне визначення вилучених метаболітів методом ІФА дозволяє детектувати їх на рівні слідових кількостей (межа визначення складає 0,2 ppb для АОЗ та 0,3 ppb для АМОЗ), що цілком задовольняє вимогам за ГДК.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СВИНЦЮ З ПОПЕРЕДНІМ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНИМ КОНЦЕНТРУВАННЯМ РЬ

Кловак В.О., Лелюшок С.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: vikaklovak@ukr.net

Перевагами міцелярно-екстракційного концентрування, у порівнянні з класичною екстракцією органічними розчинниками, є досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при роботі з невеликими об'ємами проби, можливість вилучення гідрофобних і гідрофільних речовин та, в багатьох випадках, покращені метрологічні характеристики комбінованих аналітичних методик. Крім того, використання міцелярної екстракції для концентрування органічних речовин значно підвищує екобезпечність аналізу. Плюмбум відноситься до класу високонебезпечних речовин, який може міститися в продовольчій сировині та харчовій продукції. Для живих організмів він є одним із сильних токсикантів. Свинець накопичується в кістках, замінюючи Кальцій, зв'язує велику кількість молекул амінокислот, гемоглобіну, більшість ензимів. Отруєння Плюмбумом призводять до підвищення кров'яного тиску, порушень кровотворної функції та роботи мозку, нирок і шлунково-кишкового тракту. Досить експресним, чутливим та селективним методом визначення РЬ є атомно-абсорбційна спектроскопія в полуменевому чи електротермічному варіантах.

У даній роботі встановлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення РЬ у вигляді комплексу з сульфарсазеном (СА) в присутності катіонної поверхнево-активної речовини (КПАР) цетилпіридиній хлориду (ЦПХ). Введення в екстракційну систему КПАР призводить до підвищення гідрофобності комплексу, що вилучається. За допомогою методу Бента-Френча було встановлено, що у міцелярну фазу Triton X-100 екстрагується гідрофобна комплексна сполука РЬ : СА : ЦПХ зі співвідношенням компонентів 1 : 1 : 1. Показано прояв ефекту «гість-хазяїн» при розподілі трикомпонентного комплексу метал – реагент – КПАР у міцелярно-екстракційній системі. Можливість міцелярної екстракції РЬ сульфарсазеном була перевірена за методом «введено-знайдено». Отримані дані свідчать про повноту вилучення металу фазою неіонної поверхнево-активної речовини (НПАР) у запропонованих умовах, достатню точність та чутливість визначення свинцю.

Експериментальні дослідження дозволили розробити методику атомно-абсорбційного визначення свинцю з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням РЬ у вигляді комплексу з сульфарсазеном та цетилпіридиній хлоридом у фазу неіонної поверхнево-активної речовини Triton X-100.

На наступному етапі роботи було визначено оптимальні умови атомізації при розробці методики електротермічного атомно-абсорбційного визначення свинцю з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням РЬ. Для усунення впливу заважаючих компонентів було використано хімічний модифікатор – Паладій. Методика була випробована при аналізі розчинів для інфузій.

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНОГО 2,2'-(1,2-ФЕНІЛЕН)ДИПІРИМІДИН-4(3H)-ОНУ

Корнідал І.С., Воловенко О.Б., Бійцева А.В., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *ikornidal@gmail.com*

Платинові метали (ПМ) використовуються у багатьох галузях промисловості та медицини. Зазвичай ПМ у різноманітних природних і промислових об'єктах присутні у мікрокількостях, тобто їх визначення потребує високочутливих методів. Більшість існуючих методів є високовартісними, малодоступними та потребують висококваліфікованого персоналу. Однак, є більш доступні та прості у виконанні експерименту спектрофотометричний та люмінесцентний методи з використанням органічних реагентів, які не поступаються щодо чутливості. З літератури відомо, що благородні метали мають високу спорідненість до атомів Нітрогену, Оксигену та (або) Сульфуру [1]. Однак, класичні органічні реагенти на метали платинової групи такі, як роданін, тіосечовина та їхні похідні не вирізняються щодо вибірковості по відношенню до платини та паладію. Тому, пошук нових *O,S,N*-вмісних органічних реагентів, які б вибірково реагували з платиною чи паладієм у присутності інших металів є актуальною аналітичною задачею.

Жорстка будова молекули та розгалужена система π -спряжених зв'язків є необхідними та достатніми умовами наявності флуоресцентних властивостей. Похідні 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону характеризуються такими властивостями, а наявність у структурі атомів Нітрогену та Оксигену робить їх перспективними для використання в аналізі благородних металів. Раніше нами було досліджено люмінесцентні властивості одного з похідних 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону. Реагент характеризується високим квантовим виходом та задовільними хіміко-аналітичними характеристиками [2]. Однак, додавання незначних кількостей води помітно зменшувало інтенсивність люмінесценції реагенту. Тому, метою даної роботи було дослідити спектрофотометричні, люмінесцентні та протолітичні властивості іншого похідного 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону, а саме 2,2'-(1,2-фенілен)біс(8,9-дигідро-7H-[1,4]диоксипіно [2,3-g]хіназолін-4(3H)-ону (далі реагент).

Дослідження розчинності реагенту в етиловому спирті, хлороформі, ацетонітрилі, бутанолі, метилтретбутиловому ефірі, етилацетаті, тетрагідрофурані, і диметилсульфоксиді (ДМСО) показало, що найкраща розчинність реагенту спостерігалася в ДМСО. Під дією ультразвуку добре розчиняється у хлороформі. В інших розчинниках досліджуваній реагент практично не розчиняється. Тому, для подальших досліджень нами було обрано ДМСО. При додаванні води інтенсивність люмінесценції зменшується несуттєво.

Люмінесцентні та спектрофотометричні властивості реагенту досліджували у присутності кислоти та іонів перехідних та платинових металів. Встановлено, що при додаванні до розчину платинових металів за сталих умов кислотності середовища спостерігається гасіння люмінесценції, а у випадку поглинання – збільшення величини оптичної густини та зсув максимуму поглинання. Отримані результати дають підставу вважати, що в розчині утворюються комплекси з цими металами, що може бути використано для розробки методик їхнього спектрофотометричного та люмінесцентного визначення.

1. Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / Золотов Ю.А., Варшал Г. М., Иванов В. М.– М.: Едиториал УРСС.–2003.–592 с.

2. Будило О.І. Похідні 2,2'-(1,2-фенілен)-дипіримідин-4(3H)-ону–перспективні флуоресцентні реагенти для визначення платинових металів. Тези доповідей на 17-й Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»–Київ, 2016

МОДИФІКОВАНА ПРОБОПІДГОТОВКА QUECHERS ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕСТИЦИДІВ В ЯГОДАХ МЕТОДОМ ГХ-МС

Коваль Ю.В.¹, Козаченко В.В.², Ткачук О.О.², Кобилінська Н.Г.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: yuliiakoval@ukr.net

²Лабораторія антидопінгового контролю Національного антидопінгового центру
04112, м. Київ, вул. Сікорського, 8

Глобальна потреба людства в продуктах харчування спонукає сільськогосподарські компанії до збільшення врожайності шляхом застосування пестицидів для боротьби з хворобами культур, шкідниками, гризунами, а також для знищення бур'янів. Проте, економічна вигода від використання пестицидів приховує в собі небезпеку для навколишнього середовища і для здоров'я людини, адже більшість з них є канцерогенними та мають мутагенну дію. За хімічною природою розрізняють такі пестициди: фосфорганічні, хлорорганічні, гетероциклічні, похідні карбамінової (тіо- та дитіокарбамінової) кислоти, нітропохідні фенолів та ін. Хлорорганічні пестициди (ХОП) є найбільш стійкими (зберігаються до 12 і більше років), токсичними та розповсюдженими препаратами. І хоча деякі з них заборонені для використання в наш час, через їх здатність до накопичення, розповсюдження та персистентності залишається нагальна необхідність контролю даних полютантів в об'єктах довкілля і, відповідно, в продуктах харчування. Оскільки вміст таких речовин в реальних об'єктах знаходиться на рівні ррб, а інколи ррт, постає необхідність проведення ефективної пробопідготовки зі складної матриці для подальшого інструментального аналізу. Основними способами пробопідготовки в цьому випадку є рідинно-рідинна екстракція з наступною твердофазною екстракцією або без неї, а також експрес-процедура QuEChERS.

Метою даної роботи було поєднання швидкої, безпечної і спрощеної методики пробопідготовки QuEChERS з доочисткою та сорбційним концентруванням магнітними наночастками (МНЧ) на основі магнетиту, як нового твердофазного екстрагенту, для одночасного визначення ряду пестицидів: гексахлорбензен, дильдрин, ГХЦГ, ДДД, ДДЕ, ДДТ. Контроль вмісту пестицидів в пробі проводили методом газової хроматографії з мас-аналізатором типу моноквадруполь. МНЧ, використані в даному дослідженні, характеризувалися середнім розміром 10 нм (за даними просвічуючої електронної мікроскопії) й близькою до сферичної морфологією.

Пробопідготовка зразків до аналізу включала механічну гомогенізацію проби з подальшою екстракцією органічним розчинником. Одержаний екстракт піддавався висолованню та зневодненню мінеральними солями з наступною доочисткою твердофазними екстрагентами на основі SiO₂. Сорбційне концентрування та магнітну сепарацію пестицидів на поверхні МНЧ проводили в статичному режимі. У роботі досліджено вплив на повноту екстракції пестицидів таких параметрів: кількості та природи екстрагенту, умов твердофазної очистки екстрактів, кількості та природи МНЧ, об'єму та часу контакту фаз. Показано, що аналіти кількісно вилучаються на поверхні МНЧ, а за оптимальних умов сорбції час вилучення пестицидів не перевищує 1 хв. Розроблену методологію апробовано для визначення пестицидів у ранніх ягодах. Тривалість оптимізованої пробопідготовки не перевищує 30 хв.

Таким чином, поєднання процедури пробопідготовки QuEChERS з магнітним твердофазним концентруванням дало змогу значно спростити процедуру аналізу при визначенні ХОП та зменшити його тривалість. Правильність розробленої методики перевірено методом введено-знайдено.

ЕЛЕКТРОДИ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ІНДІЮ ТА СТАНУМУ, ЩО МОДИФІКОВАНІ MnO_2 , ЯК ОСНОВА АМПЕРОМЕТРИЧНИХ БІОСЕНСОРІВ

Ковалик А.А., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *anastasiiakovalyk@ukr.net*

Однією з сучасних тенденцій розвитку аналітичної хімії є розробка амперометричних біосенсорів. Як чутливий елемент біосенсора використовують покриття із іммобілізованим ферментом класу оксидоредуктаз. Ферментативна реакція є вибірковою. Реєструється аналітичний сигнал продукту реакції, зокрема, гідроген пероксиду. Проблемами вже створених сенсорів, є недостатня чутливість та селективність визначення цієї речовини. З метою усунення недоліків перспективним є застосування біокомпозитних покриттів на основі наноматеріалів, наприклад, частинок оксидів металів. Оксид мангану(VI) проявляє електрокаталітичні властивості при окисненні пероксиду водню, що дозволяє знизити межу виявлення та потенціал окиснення гідроген пероксиду, а також підвищити селективність і чутливість визначення. Каталітична активність частинок значно зростає при переході від макро- до нанорозмірів.

Метою роботи була розробка чутливого елементу амперометричного сенсора на основі електродів з оксидів індію та стануму (ІТО), модифікованих наночастинками діоксиду мангану і плівкою оксиду силіцію. Частинок MnO_2 осаджували з водних розчинів MnSO_4 та CH_3COOK на поверхню ІТО при накладанні позитивного потенціалу протягом 10 секунд. Структуру одержаних частинок діоксиду мангану досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. Отримані часточки мали форму кулі та середній діаметр 190-250нм.

Модифіковані MnO_2 електроди досліджували методом циклічної вольтамперометрії у фосфатному буфері в присутності та відсутності пероксиду водню. Для модифікованих електродів спостерігаються чіткі піки окиснення-відновлення Mn(IV)/Mn(II) у розчині електроліту при потенціалі 0.65 В, за наявності H_2O_2 ці піки значно зростають.

Для покращення стабільності роботи електрода його додатково покривали плівкою SiO_2 . Для отримання покриття оксиду силіцію на поверхні електрода використовували метод електрогенерованого каталізатора. На електрод, що містив електрохімічно осаджені часточки MnO_2 , наносили золь SiO_2 і накладали негативний потенціал.

При збільшенні рН розчину від 4 до 8 на електродах, модифікованих $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2$, спостерігається зменшення потенціалу окиснення і відновлення H_2O_2 , та збільшення сили струму, що свідчить про участь OH^- -іонів у каталітичному процесі окиснення пероксиду. Оптимальним діапазоном рН є 7.5-8.

Отримано градувальні графіки для визначення H_2O_2 . Діапазон лінійності для немодифікованого електрода становить $1 \cdot 10^{-3}$ - $1,1 \cdot 10^{-2}$ М, а межа виявлення (МВ) $1,8 \cdot 10^{-3}$ М. Для електрода, модифікованого $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2$, діапазон лінійності становить $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М, а МВ $1,19 \cdot 10^{-4}$ М. Досліджено вплив аскорбінової кислоти, сечовини та тіосечовини як заважаючих речовин. Для немодифікованого електрода еквімолярна кількість аскорбінової кислоти завищує сигнал пероксиду водню в 60 разів, для модифікованого електрода визначенню пероксиду водню не заважають еквімолярні кількості аскорбінової кислоти.

Зроблено висновки про перспективність застосування ІТО електродів, модифікованих часточками MnO_2 та плівкою SiO_2 для визначення H_2O_2 , перевагою яких є можливість детектування H_2O_2 в присутності аскорбінової кислоти, сечовини або тіосечовини без попередньої пробопідготовки. Такий підхід дозволяє на порядок зменшити межу виявлення порівняно з немодифікованим електродом. Розроблений метод модифікації є перспективним для отримання чутливих елементів амперометричних сенсорів з використанням іммобілізованих оксидазних ферментів.

КОМПЛЕКСИ ПАЛАДІЮ З 2-(3-МЕТИЛ)-5-ПІРИДИЛ-1,2,4-ТІАЗОЛОМ ЯК АЛЬТЕРНАТИВА ЦИС-ПЛАТИНУ У ПРОТИПУХЛИННІЙ ТЕРАПІЇ

Лащ І.С., Захарченко Б.В., Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *starova-v@ukr.net*

Паладій та його координаційні сполуки широко використовують в медичній практиці через їх високу біологічну сумісність [1]. Наразі координаційні сполуки на основі паладію, які мають аналогічну будову до цис-платини, все частіше використовують для розробки нових цитостатичних препаратів [2]. Такі сполуки сповільнюють ріст ракових клітин не гірше сполук платини, проте є менш токсичними. Завдяки невеликим розмірам та планарній будові комплекси паладію з похідними 1,2,4-тіазолу, подібно порфіринам, вбачаються перспективними інтеркаляторами молекули ДНК [3]. Метою роботи було з'ясувати механізм взаємодії паладієвих комплексів на основі 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тіазолу з білками та молекулами ДНК.

Методом флуоресцентної спектроскопії встановлено здатність 2-(3-метил)-5-піридил-1,2,4-тіазолу формувати стійкі координаційні сполуки з іонами Pd(II) складу 1:1 **Pd(HL)Cl₂** та 1:2 **PdL₂** у розчині ДМСО. Показано, що комплексоутворення супроводжується значним зменшенням інтенсивності флуоресценції. Таке гасіння флуоресценції ліганду може виникати за рахунок дезактивації енергії збудження на низьких за енергією частково незаповнених d-орбіталах іону металу.

На прикладі модельного білкового субстрату овальбуміну показано відсутність хімічної взаємодії даних координаційних сполук з молекулами білків. При додаванні **Pd(HL)Cl₂** до розчину ДНК спостерігається зменшення інтенсивності флуоресценції, що може бути обумовлено висолюванням молекули ДНК або її руйнуванням внаслідок взаємодії з даним комплексом. Сам же ліганд з молекулами білків та ДНК взаємодіє за іншим механізмом, ніж його паладієвий комплекс, збільшуючи інтенсивність флуоресценції їхніх розчинів. Це свідчить про перспективність використання цього ліганду як флуоресцентного зонду.

Спектри збудження та флуоресценції розчину ДНК у присутності паладієвого комплексу **PdL₂** свідчать про проходження хімічної взаємодії між молекулами ДНК та комплексу, так як на спектрах спостерігається відхилення від закону адитивності та різке збільшення їхньої інтенсивності. Такий ефект вказує на можливість інтеркаляції планарної молекули комплексу невеликого розміру в подвійну спіраль ДНК.

1. Ulukaya, E.; Ari, F.; Dimas, K.; et al. *Eur. J. Med. Chem.* 2011, 46, 4957-4963.
2. Wang, D.; Lippard, S.J. *Nat. Rev. Drug Discov.* 2005, 4 (4), 307-320.
3. Ghassemzadeh, M.; Bahemmat, S.; Mahmoodabadi, M.; et al. *Polyhedron.* 2010, 29 (16), 3036-3045.

ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУДИОКСОНІЛУ, ФЕНАРІМОЛУ ТА МЕТАЛАКСИЛУ З ПОПЕРЕДНІМ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНИМ КОНЦЕНТРУВАННЯМ

Дупиніс І.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: ira.makarchuk111@gmail.com

Моніторинг вмісту пестицидів є невід'ємною частиною контролю якості харчових продуктів та продовольчої сировини. Комерційні препарати флудиоксонілу, фенарімолу та металаксилу широко використовуються для захисту овочів та фруктів від грибкових захворювань, що обумовлює необхідність створення чутливих методик визначення таких фунгіцидів у продуктах харчування та продовольчій сировині. Гранично допустимі концентрації флудиоксонілу, фенарімолу та металаксилу у харчовій продукції становлять 0.05 мг/кг, 0.1 мг/кг та 0.1 мг/кг відповідно, що вимагає їх попереднього концентрування перед визначенням методом газової хроматографії з полуменево-іонізаційним детектуванням. В більшості випадків для цього використовують екстракцію органічними розчинниками. Однак екстракційне концентрування не завжди забезпечує достатні коефіцієнти концентрування пестицидів, вимагає використання для аналізу великих об'ємів проби, пов'язане з використанням токсичних органічних розчинників. Сучасний екобезпечний метод міцелярної екстракції, який базується на вилученні речовин з водних розчинів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння, пропонується як альтернативний метод концентрування. До переваг міцелярно-екстракційного концентрування слід віднести досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні невеликих об'ємів проби та легкість сполучення із основними фізико-хімічними методами визначення. Тому, метою роботи було дослідити можливості використання міцелярної екстракції для концентрування флудиоксонілу, фенарімолу, металаксилу та розробити умови їх газохроматографічного визначення у продуктах харчування.

Флудиоксоніл, фенарімол та металаксил відносяться до високогідрофобних препаратів (значення коефіцієнтів IgP , що характеризують гідрофобність препаратів становить 3.67 та 3.23, 2.15 відповідно), що задовольняє основну вимогу по ефективному застосуванню міцелярної екстракції в цілях концентрування мікрокомпонентів. Встановлено, що флудиоксоніл, фенарімол та металаксил кількісно ($R > 99\%$) вилучаються у міцелярну фазу НПАР у діапазоні рН 4-9. У такому інтервалі рН досліджені препарати у міцелярному розчині знаходяться у вигляді гідрофобних електронейтральних форм. При зниженні рН вихідних розчинів спостерігається зменшення ступеню вилучення обох пестицидів у фазу НПАР за рахунок утворення гідрофільних протонуваних форм препаратів. У роботі також досліджено вплив концентрації пестицидів та НПАР, співвідношення об'ємів фаз на параметри розподілу препаратів у міцелярно-екстракційній системі та можливість використання реекстракції пестицидів з міцелярних концентратів мікрокількостями органічних розчинників під дією ультразвуку для інжекції в ГХ-систему. Встановлено, що оптимальним реекстрагентом є дихлорметан.

Загалом, у роботі знайдені та оптимізовані умови міцелярно-екстракційного вилучення, що забезпечують 70-кратне концентрування пестицидів з 10 мл розчину. У запропонованих умовах межа виявлення фунгіцидів становить 0,06 мкг/мл, 0,10 мкг/мл, 0,15 мкг/мл для флудиоксонілу, фенарімолу та металаксилу, відповідно. Відносне стандартне відхилення знаходиться в межах 0.9 – 10 % протягом одного дня та 2.6 – 13.8 % в різні дні. Отримані результати показують придатність запропонованої методики для аналізу реальних об'єктів.

БІФЕРМЕНТАТИВНА МЕТОДИКА ДЛЯ КІЛЬКІСНОГО ВИЯВЛЕННЯ ГЛЮКОЗИ ТА ХОЛЕСТЕРИНУ

Масюк К.В., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *kristinamasiuk@gmail.com*

Визначення органічних речовин в біологічних об'єктах – актуальна задача сучасної аналітичної хімії. Аналіз органічних сполук потребує складної пробопідготовки та використання високовартісного обладнання. Альтернативою хімічним методам при визначенні цих сполук є біохімічні методи, що знаходять широке застосування в сучасній аналітичній практиці завдяки простоті виконання, високій селективності та екобезпечності. Реакції за участю ферментів класу оксидоредуктаз використовуються для каталізу реакцій окиснення-відновлення різноманітних субстратів, що супроводжуються виділенням пероксиду водню. Для детектування H_2O_2 перспективним є використання ферменту пероксидази. Пероксидаза каталізує реакцію окиснення органічного реагенту-донору протону пероксидом водню, за схемою: $AH_2 + O_2 \rightarrow A + H_2O_2$, де AH_2 – органічний барвник, донор протонів, окиснення якого супроводжується зміною забарвлення, що застосовується в спектрофотометрії. Біохімічні методи аналізу за участю ферментів досить високовартісні. Отримання чистих препаратів ферментів – складний та довготривалий процес.

Вдосконалена і спрощена методика отримання ферменту із рослинного матеріалу дозволила віднайти доступне джерело пероксидази, яка надалі знаходить своє застосування для детектування таких органічних сполук, як глюкоза та холестерин. Метою даної роботи було отримання ферменту з коренів хрону, дослідження його пероксидазних властивостей та застосування для визначення органічних субстратів. В основу методики покладено дві ферментативні реакції. В результаті окиснення холестерину або глюкози під дією відповідних оксидазних ферментів утворюється пероксид водню, концентрація якого, пропорційна кількості визначуваного компоненту. В якості індикаторної системи для визначення кількості H_2O_2 було використано окиснення барвника класу триоксифлуоронів – бромпірогалоловий червоний (БПЧ) у присутності рослинної витяжки пероксидази. Знебарвлення розчинів реєстрували спектрофотометрично. Побудовано кінетичні криві та обрано оптимальну кількість пероксидази для проведення біферментативної реакції, що становила 500 мкл та холестериноксидази 50 мкл з концентрацією $2,5 \times 10^{-7}$ моль/л. Отримано калібрувальний графік для визначення вмісту глюкози, лінійний діапазон становить 5×10^{-4} - 5×10^{-5} моль/л, $MB=1,5 \times 10^5$ моль/л, $HBK=5 \times 10^5$ моль/л, $R^2=0,964$. Визначено вміст глюкози в крові, що становив $2,24 \pm 0,55$ ммоль для $n=4$. Було отримано градувальну залежність для визначення холестерину, лінійний діапазон 5×10^{-7} - 2×10^{-8} моль/л, $MB=3 \times 10^{-10}$ моль/л, $HBK=1 \times 10^{-9}$ моль/л, $R^2=0,974$.

Вдосконалена методика дозволяє отримати доступне джерело ферменту з коренів хрону та застосувати пероксидазу в біферментативних методиках визначення органічних субстратів.

ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БРОМІД-ІОНІВ В УРАНВМІСНИХ ВОДАХ

Мазна Ю.І., Зуй О.В.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
03680, Київ, бульвар Вернадського, 42; e-mail: olegzuy@gmail.com

Для визначення бромід-іонів у водах широко застосовується стандартний метод з барвником феноловим червоним [1]. З'ясовано, що сполуки урану справляють значний заважаючий вплив на визначення бромідів цим методом: уран починає заважати уже при концентраціях > 5 мкг/дм³, імовірно, завдяки комплексоутворенню з барвником. В Україні існують води, вміст урану в яких значно перевищує вказаний рівень. Тому, актуальним є завдання розробити методи очищення вод від урану або методи кондиціонування таких вод, щоб проби були придатними для подальшого визначення бромідів.

Як об'єкт аналізу у роботі використовували поверхневі та підземні води Дніпропетровської області. Для побудови градувальних графіків користувались розчинами урану, приготовленими з відповідних наважок солі $UO_2(CH_3COO)_2$. Попередньо методом індуктивно зв'язаної плазми з мас-спектрометрією (ІЗП-МС) на спектрометрі Agilent 7500 *ce* визначено, що вміст урану у підземній воді становив 12,6 мкг/дм³, а в поверхневій воді - 27,6 мкг/дм³, ці кількості урану у водах призводили до значного завищення результатів аналізу на бромід.

Уран у природних водах існує переважно у вигляді карбонатних комплексів $UO_2(CO_3)_2^{2-}$. Запропоноване видалення урану з природних вод за допомогою інтеркальованих шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), а саме гексаціанофератної форми Zn/Al-ШПГ [2]. Проте, цей сорбент виявився неефективним для застосування в даній методиці, бо разом з аніонним комплексом урану видаляв з води і значні кількості аніонів броміду. Вибіркового видалення урану вдалося досягти підкисленням проб води до рН 3,0 з подальшим пропусканням через колонку, заповнену сильнокислотним катіонітом Dowex 50W-X8 в Н-формі, при цьому уран затримується на колонці у вигляді катіону UO_2^{2+} , а аніони броміду проходять через колонку без змін.

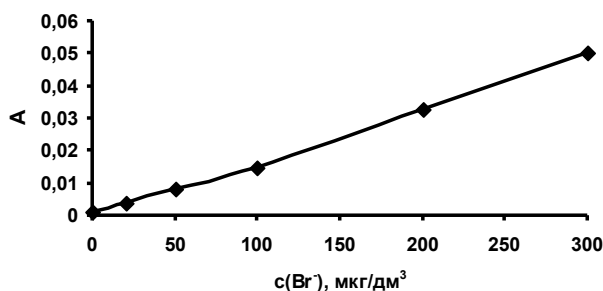


Рис.1. Градувальний графік

У поверхневій воді Дніпропетровської області після відповідної пробопідготовки знайдено 975 мкг/дм³ броміду, а в підземній - 630 мкг/дм³, ці результати добре узгоджуються з результатами методу ІЗП-МС.

У природних водах бром знаходиться виключно у вигляді бромідів, тому застосування методу ІЗП-МС для контролю бромід-іонів у цих водах є цілком прийнятним [3].

Таким чином, підкислення проб води і подальше їх пропускання через колонку з катіонітом виявилось достатнім для усунення заважаючого впливу сполук урану при визначенні бромідів стандартним фотометричним методом.

1. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. - 20th ed. - Washington, DC: APHA, AWWA, WEF, 1998. - 541 p.

2. Пшинко Г.Н., Пузырная Л.Н., Яцик Б.П., Косоруков А.А. //Радиохимия. - 2015. - 57. - С. 526-530.

3. Disinfection by-products in drinking water. Current issues. Ed. by Fielding M, Farrimond M. - Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999. - 226 p.

КОМПЛЕКС 5-(2-ГІДРОКСИФЕНІЛ)-3-(ГІДРОКСИМЕТИЛ)-1,2,4-ТРИАЗОЛУ З УРАНІЛ-ІОНОМ ДЛЯ БІОВІЗУАЛІЗАЦІЇ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖБІЛКОВИХ ВЗАЄМОДІЙ

Павлівська Ю.А., Ващенко А.В., Старова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *yuliyapavlivska@mail.ru*

Примітно, що хімічні сполуки, які містять іони уранілу, проявляють токсичні і мутагенні властивості. Відомо, що уран у вигляді іонів уранілу практично необоротно зв'язується з сульфогідридними групами амінокислотних залишків білків, що призводить до їх інактивації. Особливо це стосується ферментів-антиоксидантів і ферментів, які беруть участь в репарації ДНК [1]. При з'ясуванні біологічної дії сполук уранілу виникає необхідність контролю за зміною структури та вмісту білків, нуклеотидів, амінокислот та ін. Перспективним методом дослідження ряду клітинних процесів, зокрема міжбілкових взаємодій, в режимі реального часу є сенсibilізована люмінесценція [2].

Власна флуоресценція під дією ультрафіолетового випромінювання є характерною властивістю ураніл-іону, що проявляється для більшості його координаційних сполук і зумовлює доцільність їх використання як сенсibilізаторів люмінесценції при дослідженні ряду біохімічних процесів. Комплекси уранілу на основі 1,2,4-тріазолу потенційно здатні випромінювати світло у широкому діапазоні довжин хвиль. Метою роботи було з'ясувати можливість використання біядерних комплексів з ураніл-іоном на основі 5-(2-гідроксифеніл)-3-(гідроксиметил)-1,2,4-тріазолу для дослідження міжбілкових взаємодій.

В роботі здійснено вибір 5-(2-гідроксифеніл)-3-(гідроксиметил)-1,2,4-тріазолу як оптимального за ліофільністю та флуоресцентними властивостями полідентатного ліганду, що здатен формувати стійкі біядерні координаційні сполуки з ураніл-іоном та забезпечувати проникність такого комплексу у ліпідну мембрану клітини. Дослідженням зміни спектральних характеристик (поглинання та флуоресценції) ряду похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-тріазолу та їх розподілу в екстракційній системі вода-октанол встановлено, що збільшення довжини та розгалуженості алкільного ланцюга, який введений у тріазольний цикл, призводить до збільшення ліофільності та інтенсивності флуоресценції ліганду.

Методом флуоресцентної спектроскопії встановлено здатність біядерного уранільного комплексу на основі 5-(2-гідроксифеніл)-3-(гідроксиметил)-1,2,4-тріазолу взаємодіяти з молекулами альбуміну. При цьому введення навіть невеликих кількостей комплексу ($C_{(UO_2)_2(NL)_2} \approx 10^{-9} M$) до розчину бичачого сироваткового альбуміну призводить до різкого зростання інтенсивності спектру флуоресценції $\Delta I \approx 150$ у.о. та батохромного зсуву спектру збудження $\Delta \lambda \approx 20$ нм. За цих умов $(UO_2)_2(NL)_2$ практично не флуоресцює. Такі ефекти також спостерігались і для розчину овальбуміну, але при більшому вмісті комплексу $\approx 10^{-7} M$. З іншого боку додавання комплексу до розчину желатину, навпаки, зменшує інтенсивність флуоресценції білку $\Delta I \approx 50$ у.о., що свідчить про інший механізм взаємодії. Таку селективність взаємодії уранільного комплексу по відношенню до альбумінів можна пояснити особливою стійкістю асоціатів $(UO_2)_2(NL)_2$ -серин (домінуючий амінокислотний залишок у будові овальбуміну) $\beta = 1,9 \cdot 10^9$; константа стійкості асоціату комплексу з фенілаланіном значно менша і становить $2,7 \cdot 10^4$. Отже одержані дані свідчать про можливість обраного уранільного комплексу взаємодіяти з амінокислотними залишками альбумінів та істотно збільшувати інтенсивність їх флуоресценції, що може бути використано для біовізуалізації та вивчення міжбілкових взаємодій.

1. Domingo J.L. *Reprod.Toxicol.*, 2001, v. 15, p. 603–609.
2. Welch, C. M.; Elliott, H.; Danuser, G.; Hahn, K. M. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 2011, 12, 749–756.

АНАЛІЗ СУБСТАНЦІЇ ДЕКАМЕТОКСИНУ НА ВМІСТ ДОМІШОК З ВИКОРИСТАННЯМ ТШХ З ФЛЮОРЕСЦЕНТНИМ ДЕТЕКТУВАННЯМ

Павлюк О.В.¹, Кеда Т.Є.¹, Лесик І.П.², Запорожець О.А.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *otkachuk9@ukr.net*

² Державна служба з лікарських засобів та контролю за наркотиками в Київській області,
01032, м. Київ, вул. С. Петлюри, 16

Декаметоксин – діюча речовина широко спектру антимікробної дії, яка широко застосовується в фармацевтиці для приготування близько 10 різних лікарських форм від таблеток, розчинів для зовнішнього застосування до вушних та очних крапель. Розповсюдженість декаметоксину в фармацевтичній практиці ставить завдання розробки точних, селективних та чутливих методів контролю, зокрема на вміст домішок.

Одна з потенційних домішок є *N,N,N,N*-тетраметил-1,10-діамінодекан, що має досить виражену токсичну дію і відноситься до 2 класу небезпеки (ГДК для людини складає 1 мг/кг ваги на добу).

Малолеткі органічні речовини, нестабільні при нагріванні речовини чи субстанції, що не мають хромофорних властивостей, або характеризуються низькими молярними коефіцієнтами поглинання, не можуть бути визначені такими хроматографічними методами, як газова хроматографія, високоефективна рідинна хроматографія з високою чутливістю. Поєднання тонкошарової хроматографії (ТШХ) із застосуванням флюоресцентного проявника та флюоресцентного денситометра дає змогу розширити перелік субстанцій, в яких можна з необхідною точністю встановити вміст домішок, продуктів деградації та залишкові кількості цих речовин на технологічному обладнанні чи технологічних відходах. Визначення домішки *N,N,N,N*-тетраметил-1,10-діамінодекану в субстанції 1,10-декаметилен-біс(*N,N*-диметилментоксикарбонілметил) амонію дихлориду (декаметоксину) на рівні нижче 0,1% проводили з використанням флюоресцентного проявника за оптимальних значень рН з використанням денситометра у флюоресцентному режимі детектування.

Показано, що використовувані до сьогодні методики, або мають гіршу чутливість, або при проявленні дають нестійке забарвлення, що дає значну похибку при візуальній оцінці. Запропонований метод дає можливість кількісно встановити вміст домішки *N,N,N,N*-тетраметил-1,10-діамінодекану, на відміну від відомих методик, що є напівкількісними.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР, ЧУТЛИВИЙ ДО САЛІЦИЛАТУ БОРНОЇ КИСЛОТИ

Попович М.М., Фершал М.В.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: *ms.marta0110@gmail.com*

Не зважаючи на сучасний стан розвитку інструментальних методів аналізу біологічно активних сполук, органічних речовин та фармацевтичних препаратів, потенціометрія з селективними сенсорами залишається одним із перспективних методів аналітичної хімії. Це пов'язано з її простотою, широким діапазоном визначуваних вмістів, можливістю автоматизації та метрологічними характеристиками. Тому нами розроблено потенціометричний сенсор для визначення саліцилової кислоти у формі її комплексної сполуки з борною кислотою.

Саліцилову кислоту (СК) та її аналоги застосовують у фармації та медицині як антисептичні, анальгетичні, жарознижуючі препарати, як консерванти у харчовій галузі, а також як реактив чи індикатор у аналітичній хімії. Гідроліз та метаболізм фармацевтичних препаратів на її основі супроводжується утворенням СК, токсична дія якої зумовлена пригніченням синтезу АТФ внаслідок інгібування циклу Кребса. Тому проблемі визначення саліцилатів у біологічних об'єктах приділяють значну увагу, про що свідчить відповідна кількість публікацій. Основними методами аналізу СК є ВЕРХ, флуориметрія, люмінесценція та хімічні сенсорні системи у потенціометрії. Як рецептори у саліцилат-селективних сенсорах використовують сполуки гуанідінію, металопорфірини, металофталоціанати, металосалофени, металоцени. Також використовують ПВХ-мембрани з тридодециламонію хлоридом, вкритих поліаніліновими плівками. Описано сенсор для визначення 5-хлорсаліцилової кислоти на основі ІА аніону аналіту з родаміном у ПВХ матриці. Згадані сенсори використані переважно для аналізу саліцилової кислоти в аспірині та самого аспірину. Проте, їх основними недоліками залишається невисока селективність та малий час життя.

Одним із основних способів підвищення селективності аналітичних методик є переведення аналіту у певну аналітичну форму, що здатна генерувати аналітичний сигнал. У даному дослідженні нами використано комплексну сполуку бору з саліциловою кислотою, як аналітичну форму саліцилату і в той же час як компонент електродоактивної речовини ПВХ пластифікованого сенсора. Синтезовано борсаліцилат складу 1:2 та отримано іонний асоціат комплексу із катіоном тетраоктиламонію (ТОА). Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено склад отриманих сполук. Виготовлено пластифікований ПВХ сенсор із оптимальним вмістом ІА та оптимальним складом мембрани ІА:ПВХ:о-НФЕ= 0,6:36,4:73. Досліджено оптимальні умови та кінетику утворення аналітичної форми. Вивчено вплив рН на робочу область сенсора. Розраховано коефіцієнти потенціометричної селективності до найбільш поширених α -гідроксикислот та аспірину. Крутизна електродної функції сенсора чутливого до борсаліцилату є над-Нернстівська та складає 115 мВ/рС, межа виявлення рС(СК)=5,5, а межі лінійності ГГ 10^{-1} - 10^{-5} моль/л. Селективність та спосіб пробопідготовки дозволяє використовувати сенсор для аналізу саліцилатів у аспірині, що показано на прикладі модельних сумішей саліцилової та ацетилсаліцилової кислот.

БІОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТУ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ФЕРМЕНТ

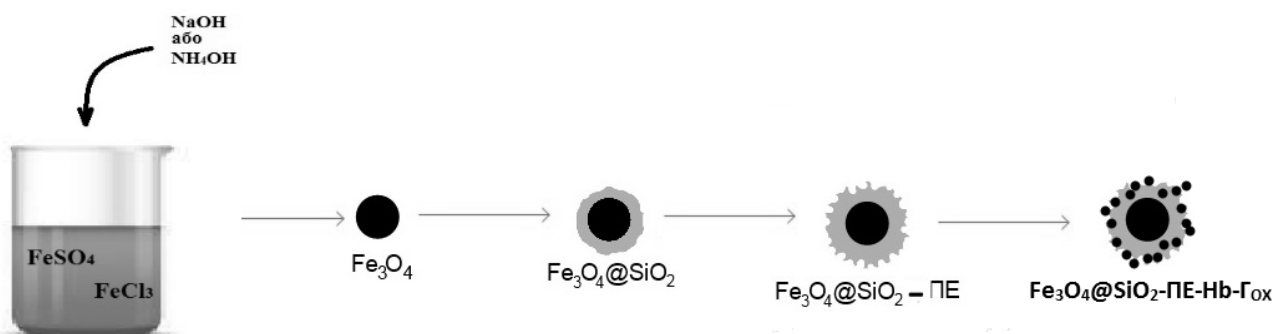
Примушко С.О., Тананайко О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *primyshko94@gmail.com*

В останнє десятиліття значну увагу зосереджено на підготовці суперпарамагнітних частинок типу «ядро-оболонка» на основі магнетиту, покритого шаром оксиду силіцію ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$). Їх застосовують в якості каталізаторів, адсорбентів, для адресної доставки ліків, при розділенні та очищенні біомолекул. Вказаний наноккомпозит відкриває великі можливості для підвищення вибіркової та ступеня вилучення мікрокомпонентів за умови закріплення на його поверхні аналітичних реагентів. Імобілізація на поверхні таких часток ферментів дозволяє отримати біокаталізatori, що проявляють магнітні властивості. Видалення частинок магнетиту з розчину проводиться магнітом за короткий час, що важливо при відділенні сорбенту від розчину за статичних умов сорбції.

Метою роботи був синтез частинок $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, що модифіковані оксидазними ферментами та розробка на їх основі простого у використанні сорбенту, який має біокаталітичні властивості. Отримані частинки Fe_3O_4 були покриті плівкою SiO_2 , що синтезована методом золь-гель синтезу. Для покращення сорбційних характеристик композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ у золь оксиду силіцію вводили поліелектроліт (ПЕ) та поверхнево-активну речовину (ПАР). Порівнювали сорбційні властивостей отриманих сорбентів. Проведена імобілізація гемоглобіну та глюкозооксидази на поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ і досліджено каталітичні характеристики сорбентів.

Магнітні частинки були синтезовані методом співосадження солей Fe(II) та Fe(III) аміаком або гідрооксидом натрію. Для одержання шару SiO_2 на поверхні наночастинок Fe_3O_4 використовували низькотемпературний золь-гель синтез. Синтез проводили за стандартною процедурою, використовуючи кислотний гідроліз тетраетилортосилікату (ТЕОС). Для збільшення сорбційної ємності у золь оксиду силіцію додавали полістиролсульфоїкислоту (ПССК) та неіоногенний ПАР Tween 20. Схема синтезу наведена нижче.



Сорбційні характеристики отриманих частинок досліджували спектрофотометрично, за сорбцією катіонного барвника родаміну 6Ж. Сорбційна ємність сорбенту $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ПЕ у порівнянні з частинками Fe_3O_4 збільшилася у 17 разів, а час сорбції зменшився у 4 рази. На поверхні $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ПЕ були імобілізовані гемоглобін (Hb) та глюкозооксидаза (GOx). Сорбційна ємність композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ПЕ за Hb становить $4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г.

Отриманий сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ПЕ-Hb- GOx був використаний для визначення глюкози. У розчині глюкоза під дією GOx окислюється до пероксиду водню, який далі окиснює бромпірогаллоловий червоний в присутності гемоглобіну.

Отримані дані свідчать про перспективність застосування частинок $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ПЕ-фермент як біокаталізатору у ферментативних методах аналізу.

ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ КРЕМНЕЗЕМ/МЕФЕНАМІНОВА КИСЛОТА МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Прохненко П.О., Алексєєв С.О., Паєнтко В.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка;
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *pasha_knyaz@mail.ru*

Композиційні матеріали на основі високодисперсного кремнезему та біологічно активних речовин мають переваги при використанні в медичній практиці завдяки можливостям підвищення ефективності використання за рахунок створення систем, які забезпечують контрольоване вивільнення лікарських засобів. Інтерес до подібних систем набуває подальшого розвитку в залежності від поставлених методик лікування.

Високодисперсний кремнезем широко використовується в фармації не лише як допоміжна речовина при створенні лікарських засобів, але і як субстанція, тобто речовина, яка проявляє лікувальний ефект. На даний момент високодисперсний кремнезем розглядається як активний компонент в комбінованих лікарських засобах. Це зумовлено тим, що він нетоксичний, має розвинену питому поверхню і досліджену хімічну природу.

Створення подібних композитів ґрунтується на дослідженні та визначенні властивостей взаємодії речовини, яка є лікарським засобом з компонентом, який виконує функцію носія.

Адсорбція на поверхні кремнезему та формування різних типів адсорбційних комплексів за участі різних функціональних груп може впливати на біодоступність та ефективність мефенамінової кислоти при її застосуванні в комплексних медичних засобах на основі високодисперсного кремнезему (ВДК).

Зразки високодисперсного кремнезему з концентрацією мефенамінової кислоти на поверхні 0,1–0,5 ммоль/г отримували методом просочування. Утворення комплексів мефенамінової кислоти на поверхні було підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.

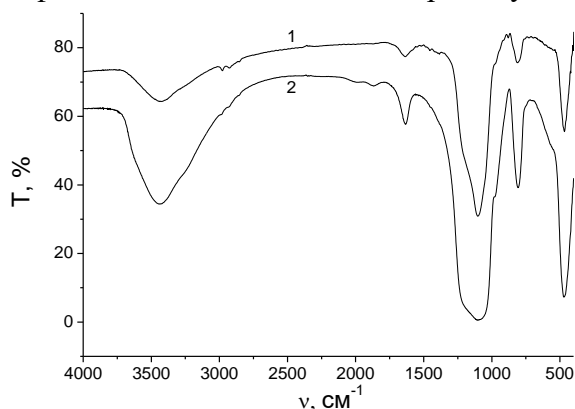


Рис. 1. ІЧ-спектри високодисперсного кремнезему (1) та зразка мефенамінової кислоти на поверхні кремнезему 0,1 ммоль (2).

Отримано ізотерму адсорбції мефенамінової кислоти на поверхні кремнезему в залежності від концентрації рівноважного розчину.

Методами ІЧ-спектроскопії та квантової хімії була досліджена взаємодія мефенамінової кислоти із поверхнею кремнезему та встановлено будову адсорбційних комплексів.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЦВЕТОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ

Снигур Д.В., Чеботарёв А.Н.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2; e-mail: *denis270892@yandex.ru*

Решение прикладных задач химического анализа продолжает вынуждать развитие фундаментальных вопросов теории ионных равновесий и химизме комплексообразования ионов металлов с органическими реагентами. Вопросы исследования комплексообразования в растворах решен достаточно полно. Одной из важных составляющих в исследовании органических аналитических реагентов, установлении химизма реакций, а также оптимизации условий химико-аналитических определений является изучение кислотно-основных равновесий и определении величин констант ионизации (pK) функционально-аналитических и аналитико-активных групп. Наравне с теоретическими методами расчета pK , основанными на возможностях метода QSPR, активно развиваются и расширяются экспериментальные методы определения pK . Среди известных физико-химических методов определения pK красителей в растворах следует выделить цветометрию. В основе цветометрического определения pK лежит анализ зависимости изменения величин цветометрических функций от кислотности среды. Таким образом, исследование возможностей определения величин pK красителей с использованием цветометрических функций, рассчитанных на основе зарегистрированных электронных спектров поглощения в видимом диапазоне представляет, как практический так и теоретический интерес. В качестве объектов исследования нами выбран ряд из 10 азокрасителей (*O*-оксиазо-, *O,O'*-диоксиазо- и гетероциклические азокрасители), которые находят широкое применение в химическом анализе в качестве кислотно-основных и комплексонометрических индикаторов, а также как реагенты для фотометрического определения ряда ионов металлов.

Для определения величин pK цветометрическим методом рассчитаны значения удельного цветового различия (SCD) растворов азокрасителей в зависимости от кислотности среды. В качестве примера на рисунке приведены указанные зависимости для 3,4-диоксиазобензола (ДОАБ) и его сульфо-аналога (СДОАБ).

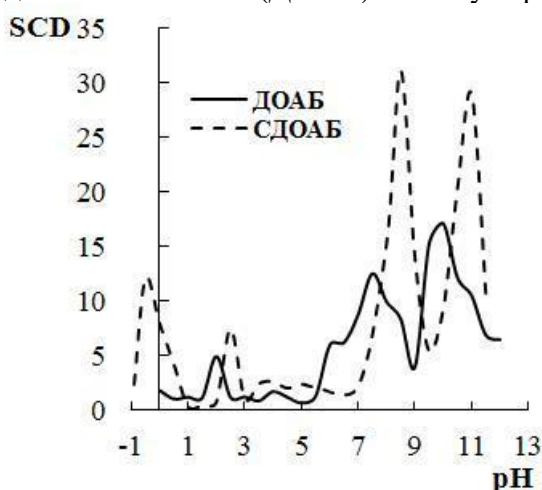


Рис. Влияние кислотности среды на изменение величины удельного различия цвета растворов ДОАБ и СДОАБ.

Как видно из рисунка, на представленных кривых наблюдаются три и четыре пика для ДОАБ и СДОАБ соответственно. Следует отметить, что в данном случае, количество пиков соответствует числу функциональных групп азокрасителей, способных к протолизу. Значения pH, соответствующие максимумам на кривых, численно равны величинам pK функциональных групп азокрасителей.

В результате работы на примере ряда азокрасителей показано, что использование значений цветометрических функций в качестве аналитического сигнала позволяет получить целостную картину о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале pH среды.

ВІЗУАЛЬНА ТЕСТ-МЕТОДИКА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ У ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ

Сумарокова Г.С., Зінько Л.С., Поліщук К.А., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *sumarokova_90@mail.ru*

На сьогоднішній день через інтенсивне використання фосфоровмісних пральних порошків та пом'якшувачів води, основним компонентом яких є поліфосфат, виникає кризова ситуація, коли з побутовими та промисловими стоками дані сполуки переносяться до природних водойм. Там вони спричиняють виникнення процесів гниття, зумовлених значним зростанням колоній водоростей, які споживають фосфор. Разом з тим в Україні бракує можливостей для своєчасного та надійного контролю цього показника без потреби у транспортуванні великої кількості зразків до лабораторії.

Отже, пошук альтернативних методик, які можуть забезпечити визначення цього показника *in situ* швидко та надійно, залишається актуальним завданням сучасної аналітичної хімії. Серед таких методів особливу увагу привертає спектрофотометрія та експрес-методи, що вигідно вирізняються простотою виконання та низькою вартістю проведення аналізу.

Серед можливих варіантів індикаторних взаємодій нами було обрано реакцію утворення кольорової сполуки Zr(IV) з Арсеназо I та її руйнування у присутності фосфату. Такий вибір обумовлений тим, що утворений комплекс є комплексом середньої стійкості [1] та, при проходженні конкурентної взаємодії із фосфатом, руйнується у його присутності [2]. При цьому, колір результуючого розчину значно залежить від введеної концентрації фосфату та змінюється від фіолетового (без добавки фосфату) до світло-червоного (колір розчину реагенту). Дану різницю у кольорах розчинів можна використати для створення тест-систем. Як матрицю для закріплення реагентів було запропоновано два органо-мінеральних аніоніти: модифіковані високомолекулярними четвертинними амонійними солями високодисперсний мезопоруватий силікагель марки Merck 60 та непоруватий аеросил марки Silardum P. Встановлено, що ступінь вилучення барвника та його комплексу з цирконієм становив >90 % як для Арсеназо I, так і для комплексу Zr(IV) з Арсеназо I і мало відрізнявся для обох сорбентів. Проте, силікагелем сорбувався лише Арсеназо I як з розчину вільного реагенту, так і зв'язаного у комплексну сполуку. При цьому кольори порошків силікагелю практично не відрізнялись один від одного. Отримані дані свідчать про те, що сорбція у пори силікагелю великої за розміром високозарядної молекули комплексу є ускладненим. При застосуванні як матриці модифікованого аеросилу вилучався як реагент, так і його комплекс. Модифікований аеросил було застосовано як носій для розробки візуального тест-методу на основі комплексу Zr(IV) з Арсеназо I для експрес контролю вмісту фосфату у природній воді.

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ *pH*-ЧУТЛИВІ ПЛІВКОВІ ЗОНДИ НА ОСНОВІ ПІРИДОБЕНЗОТІАЗОЛЬНИХ ПОХІДНИХ

*Свєшніков А.С., Макеєв А.М., Кеда Т.Є., Шемеген Р.В.,
Мілохов Д.С., Вретік Л.О., Хиля О.В., Запорожець О.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *sveshnikov1996@gmail.com*

Люмінесцентні зонди і сенсори вже набули широкого застосування для вирішення різних завдань аналітичної хімії, зокрема у клініко-діагностичних і біологічних дослідженнях, контролі стану навколишнього середовища. Люмінесцентні плівкові зонди на основі полімерних матеріалів мають низку беззаперечних переваг над зондами у розчині, забезпечуючи експресність аналізу, за рахунок можливості їхнього використання *in vivo*, автоматизації і простоті апаратного оформлення. Як наслідок – відсутність попереднього пробовідбору та складної пробопідготовки; можливість багаторазового використання. В останні роки інтереси науковців спрямовані на розробку високочутливих люмінесцентних плівкових зондів, що задовольняють вимогам клік-хімії.

Було показано, що для похідних бі- та триконденсованих α -амінопіридинів характерна флуоресценція у органічних розчинниках, що характеризується задовільними квантовими виходами. Показано, що зміна кислотності середовища значно впливає на люмінесцентні властивості цих сполук, при цьому відбувається зростання або гасіння інтенсивності люмінесценції реагентів у розчині, що було використано для розробки рідиннофазних ацидиметричних сенсорних систем [1].

Метою даної роботи була розробка та дизайн гідрофільних полімерних плівок на основі гідроксіетилметакрилатних кополімерів, модифікованих *pH*-чутливими піридобензотіазолами. З використанням підходів клік-хімії розроблено методику експресного одностадійного синтезу плівок. Показано вплив кислотності водних розчинів на аналітичний відгук плівок, здатність до регенерування та можливість багаторазового використання. Отримані дані свідчать про перспективність використання розроблених твердофазних систем для флуоресцентного визначення *pH* водних розчинів.

1. Люмінесцентні ацидиметричні сенсори на основі нових аміно- та гідроксипропілпохідних конденсованих нітрогенвмісних гетероциклічних сполук. Макеєв А.М., Шемеген Р.В., Мілохов Д.С., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А. // Сімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» 18-20 травня 2016, - Київ. – С. 86.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СОРБЦІЇ ПГМГ НА ГІДРОКСИЛЬОВАНИХ ПОВЕРХНЯХ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВИХ АНАЛІТИЧНИХ ФОРМ РЕАГЕНТІВ

Сірик О.О.¹, Трохимчук А.К.²

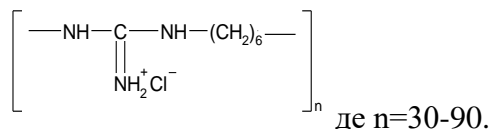
¹ Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України, 03132, бульв. Вернадського, 42; e-mail: olena-siryk@yandex.ua

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: aktrof@ernv.biz

Полігексаметиленгуанідин (ПГМГ) – промисловий малотонажний продукт. Полімер добре розчиняється в воді (37% при 20⁰С). ПГМГ безпечний у роботі біоцидний продукт 4-ої групи токсичності і широко використовується в медицині для стерилізації інструментів, посуду та обладнання, очистки і знезараження води та інше. Недоліком ПГМГ є його здатність до адгезії, що потребує постійного контролю його вмісту в робочих розчинах, водних басейнах, миючих розчинах. Розробка ефективних і експресних методик визначення ПГМГ, особливо мікроконцентрацій на рівні ГДК і нижче, залишається актуальним завданням.

Іншим аспектом застосування сорбованого на поверхні поліаміну, яким є ПГМГ, є використання одержаного композиту для подальшої фіксації аніонних барвників з утворенням на поверхні супрамолекулярних структур придатних для використання в якості нових аналітичних форм реагентів.

Для досліджень закономірностей сорбції нами вибраний ПГМГ лінійної будови :



Вивчені оптимальні умови сорбції ПГМГ з розчинів на силікагелях С-80, С-120, Silica gel 60 та кристалічній целюлозі (КЦ) в залежності від рН, питомої поверхні носіїв та їх пористості, а також присутності в розчині електролітів різної концентрації (NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄). Комерційні препарати ПГМГ містять великий набір олігомерів різної молекулярної маси. Для їх визначення в розчині, а також послідовності їх сорбції в динамічному та статичному режимах на силікагелях, використаний метод капілярного електрофорезу. Аналіз хроматограм свідчить про складний характер сорбційного вилучення ПГМГ.

Фіксація ПГМГ на поверхні сорбентів відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами поверхні та аміногрупами полімеру. Встановлено, що молекули ПГМГ мають високу спорідненість до силікагелю та кристалічної целюлози, що забезпечує кількісне вилучення поліаміну з розчину. В присутності NaCl в розчині знижується ступінь вилучення полімеру. Однак кількісної десорбції розчином NaCl попередньо сорбованого ПГМГ з поверхні силікагелю не спостерігається, тоді як з поверхні целюлози ПГМГ десорбується повністю. Завдяки цій особливості, кристалічну целюлозу можна використати для концентрування поліаміну з можливістю подальшої десорбції.

Одержані закономірності використані для розробки нових методик сорбційно-фотометричного і кольориметричного визначення мікрокількостей ПГМГ в розчині. Утворення супрамолекулярних структур можна використати для визначення не лише ПГМГ, а і для контролю вмісту барвників, оскільки спостерігається їх кількісне вилучення з розчинів сорбентом. Досліджені закономірності сорбції деяких харчових барвників (кармазін, тартразин, жовтий «захід сонця» та діамантовий синій) на силікагелі з адсорбованим ПГМГ. Встановлено оптимальні умови їх десорбції водними та спиртово-водними розчинами. Це дозволило розробити методики визначення вказаних барвників в фазі сорбенту.

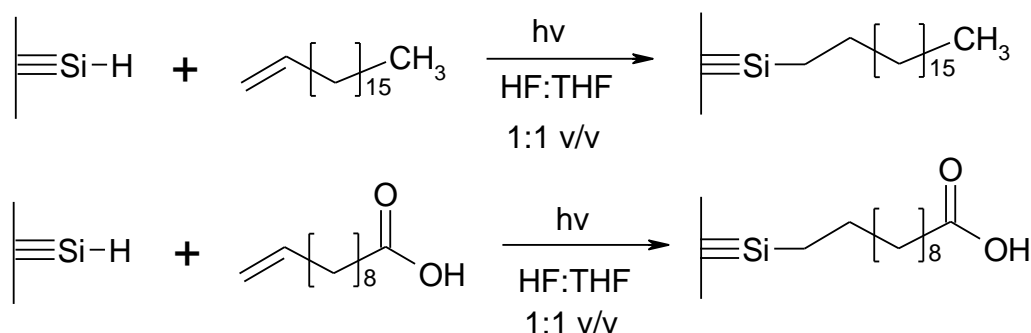
ПОЛІМЕРНИЙ КОМПОЗИТ НАНОЧАСТИНОК СИЛІЦІУ – МАТЕРІАЛ З ПОТЕНЦІЙНИМИ СЕНСОРНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Терехов К.В., Алексеев С.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: kostdrumchem@gmail.com

Наночастинки силіцію проявляють фотолюмінесцентні (ФЛ) властивості, низьку токсичність та біосумісність. Положення максимуму емісії (λ_{max}) та інтенсивність ФЛ не в останню чергу залежать від адсорбції на поверхні частинок тих чи інших адсорбованих молекул. Тому, наночастинки кремнію є перспективними для застосування у фотолюмінесцентних сенсорах, у біологічних дослідженнях та медицині. Однак, наночастинки кремнію без поверхневої функціоналізації є хімічно нестійкими: вони легко окиснюються киснем повітря та у водному середовищі, а також не утворюють стійких колоїдних розчинів.

Метою нашої роботи є одержання полімерного композиту наночастинок кремнію, який можна застосовувати, як активний елемент ФЛ-сенсорів. Вихідний матеріал для одержання наночастинок – поруватий кремній (ПК), одержаний із пластин р-типу з низьким ступенем легування. З метою одержання хімічно-функціоналізованих частинок ПК обробляли наступним чином. Зразок ПК поміщали у суміш HF:THF (1:1), додавали сполуку модифікатор (алкени $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_{16}\text{H}_{33}$ або $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$) та проводили фотохімічну обробку у інертній атмосфері. В ході даної обробки одночасно відбувалося видалення оксидного шару та поверхневих дефектів із поверхні кремнію, диспергування ПК до наночастинок та закріплення молекул-модифікаторів за реакцією гідросилілювання:



Проходження реакцій модифікування за наведеною схемою підтверджено методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням. Одержані частинки утворюють стійкі колоїдні розчини у водно-спиртових сумішах з інтенсивною фотолюмінесценцією, стійкою у часі. Для цих колоїдних розчинів було охарактеризовано оптичні властивості: спектри поглинання та люмінесценції.

Розчинення модифікованих частинок у метакрилатних мономерах (2-гідроксиетил-метакрилат та поліетиленглікольметакрилат) та їх наступна фотополімеризація у присутності фотоініціатору дає змогу отримати прозорі композитні плівки з інтенсивною фотолюмінесценцією. Плівки було охарактеризовано методами ІЧ спектроскопії та оптичної спектроскопії поглинання.

Вибір мономерів було зумовлено їх гідрофільністю, а, отже, і можливістю поглинання води полімерними плівками (набухання). Ця властивість зумовлює доступ молекул аналітів з водного розчину до інкапсульованих у полімері частинок, а, отже, – до доцільності сенсорних властивостей одержаних плівок.

ВИЗНАЧЕННЯ СПОЛУК ФОСФОРУ У СЕРЕДОВИЩАХ КУЛЬТИВУВАННЯ БАКТЕРІЙ

Черномаз М.О.¹, Дубенська Л.О.¹, Звір Г.І.²

Львівський національний університет імені Івана Франка

¹ 79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8; e-mail: *m.chernomaz5@gmail.com*

² 79005, Львів, вул. Грушевського, 4

Мікроорганізми є важливою складовою процесу ґрунтоутворення і ланкою, що забезпечує екологічну рівновагу будь-якої ґрунтової екосистеми. Їм належить головна роль у трансформації рослинних решток, біогенних елементів, утворенні гумусу тощо. Завдяки діяльності ґрунтових мікроорганізмів у ґрунті нагромаджуються сполуки нітрогену, рухомі форми фосфору та калію.

Одним з основних елементів живлення рослин є фосфор. Правильне його використання прискорює ріст і розвиток рослин, підвищується врожай і якість сільськогосподарської продукції. Внесення фосфорних добрив збільшує вміст крохмалю в бульбах картоплі, позитивно впливає на накопичення цукру в цукровому буряку, також відіграє головну роль у процесах енергообміну, розмноження тощо. Однак, мінеральні добрива змінюють умови існування ґрунтових мікроорганізмів.

Метою цієї роботи було підібрати умови визначення вмісту фосфату у різних середовищах культивування бактерій, які беруть участь у ґрунтоутворенні. Використовували середовища Ешбі, Зенгена та м'ясо-пептонний бульйон (МПБ), який готують з яловичого м'яса та сухожилля, а також фосфатні добрива фосфоритне борошно та суперфосфат.

Середовище Ешбі як джерело фосфору містило K_2HPO_4 (Na_2HPO_4) у концентраціях 0,22 г/л та 0,44 г/л. У середовище Зенгена вносили фосфатне добриво у концентраціях 5 г/л та 10 г/л.

У середовищах Ешбі та Зенгена вміст фосфат-іону визначали за утворенням жовтого фосформолібденового комплексу (ФМК) за відомою методикою Осмонда і Деніже без пробопідготовки. Контролем слугувало середовище без бактерій. Дослідження впливу суперфосфату на нагромадження біомаси бактеріями *Bacillus brevis* Б-14 В та *Bacillus subtilis* ВКМ В-428 у середовищі Зенгена показало, що концентрація 5 г/л, якої виробники зазвичай рекомендують дотримувати, незначно стимулювала ріст досліджених культур, а в двічі вища (10 г/л) чинила інгібувальну дію на ріст бактерій роду *Bacillus* на 26-28%.

МПБ жовтого кольору, може містити завис. Забарвлення і мутність середовища залежать від способу приготування і тривалості зберігання МПБ. Тому, такі зразки потребували пробопідготовки. Визначення вмісту фосфату доцільно виконувати за утворенням синього ФМК. В якості відновника використовували 10 %-ий розчин аскорбінової кислоти. Склад і, відповідно, забарвлення синього ФМК залежить від обраного способу мінералізації МПБ.

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВИХ БАРВНИКІВ АЗОРУБІНУ ТА ПОНСО 4R

Чорна Г.Т., Творинська С.І., Дубенська Л.О.

Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; e-mail: *ania987chorna371@gmail.com*

Однією із важливих якостей продуктів є їхнє забарвлення. Колірна гама значною мірою зумовлює привабливість і різноманітність асортименту продуктів харчування, а також є ознакою якості та свіжості. Впродовж останніх років використання синтетичних харчових барвників (СХБ) значно підвищилось порівняно з натуральними. Це зумовлено деякими перевагами: стійкістю до кислотності середовища та зміни температур, отримання широкого спектру кольорів, низькою вартістю виробництва. Харчові барвники не мають жодної харчової цінності, до переліку дозволених до використання в нашій державі включено чимало таких, які можуть викликати погіршення самопочуття і навіть можуть стати причиною різноманітних захворювань [1]. Масове повсякденне споживання продуктів з наявністю харчових барвників вказує на необхідність у розробленні швидких, точних і селективних методик для якісної ідентифікації і кількісного визначення синтетичних барвників (СБ) з метою підтвердження якості і безпечності харчових продуктів.

Традиційно для моніторингу якості харчових продуктів використовують спектрофотометрію та хроматографію, проте конкурентноздатними з цими методами є електрохімічні методи, зокрема вольтамперометрія [2].

Для дослідження ми обрали азобарвники, які дуже часто використовують виробники в різноманітних продуктах харчування, азорубін (E 122) (AP) та понсо 4R (E 124) (П 4R). Ці барвники відновлюються на ртутному краплинному електроді (р.к.е.) в широкому інтервалі рН. На вольтамперограмах П 4R реєструється один катодний необоротний пік у всьому діапазоні рН, натомість кількість піків для AP залежить від кислотності середовища (за рН > 8,5 спостерігається нечіткий другий катодний пік і анодний пік, який відповідає першому катодному піку). Зміна кількості піків відновлення для AP добре корелює із зміною форм існування барвника у розчині від рН.

Ми детально дослідили механізм відновлення азорубіну та понсо 4R на р.к.е. Встановлено, що відновлення азогрупи у цих барвниках відбувається за наявності іонів Гідрогену. Про це свідчить лінійне зміщення потенціалів катодних піків при збільшенні рН розчину. Також розраховали кількість протонів і кількість електронів, які беруть участь в лімітуючій стадії електрохімічного процесу. Встановлено, що процес відновлення СХБ ускладнений їх попередньою адсорбцією на р.к.е. Нижня межа виявлення AP складає $C_n = 2,9 \cdot 10^{-7}$ М, а для П 4R $C_n = 1,7 \cdot 10^{-7}$ М. Інтервал визначуваних вмістів СХБ перевищує півтора концентраційні порядки.

Встановили можливість вольтамперометричного (ВА) визначення AP та П 4R у суміші без їх попереднього розділення: піки відновлення чітко розділені за рН > 5,0. ВА методика була використана для визначення суміші азобарвників AP та П 4R у лікарському засобі, а саме в льодяниках «Strepsils original». Дана методика може бути альтернативою спектрофотометрії і хроматографії.

1. Chung K. T. Azo dyes and human health: A review / K. T. Chung // J. Environ. Sci. Health. – 2016. – Vol. 34, № 4. – P. 233–261.

2. Gulaboski R. Electrochemical techniques and instrumentation in Food Analysis in Handbook of Food Analysis Instrument. In: Handbook of Food Analysis Instruments / R. Gulaboski, M. Pereira – Wiley, 2008.–379p.

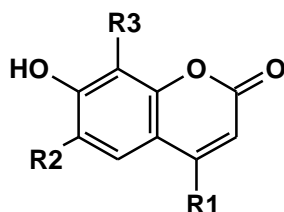
6-ГЕТАРИЛ-7-ГІДРОКСИКУМАРИНИ У ФЛУОРЕСЦЕНТНОМУ АНАЛІЗІ: ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ

*Шепелева Ю.І., Линник Р. П., Юшкевич О.С.,
Запорожець О.А., Москвіна В.С., Хиля В.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *juliet1994@yandex.ru*

Кумарини (бензопіран-2-они) являють собою велику та своєрідну групу природних сполук і входять до складу багатьох рослин. Для них притаманна протипухлинна, протизапальна, протитуберкульозна, антиоксидантна, діуретична та фотосенсибілізуєча дія, що зумовлює їх широке застосування у медичній практиці та багатьох галузях науки і техніки. Одним із похідних кумаринів є 7-гідроксикумарин (умбеліферон), інтерес до якого збільшується в останні роки, а сфера застосування розширюється завдяки фізико-хімічним властивостям даної сполуки. Характерною його особливістю є здатність до флуоресценції у лужному розчині, що дає змогу використовувати його як флуоресцентний рН-індикатор. Відомо, що електронодонорні замісники в молекулі кумарину здатні істотно змінювати його флуоресцентні властивості.

Метою даної роботи було дослідження спектральних, протолітичних, хіміко-аналітичних властивостей ряду похідних на основі 7-гідрокси-4-метил(феніл)кумарину з гетероциклічними замісниками в 6-му положенні бензопіран-2-онової системи – 6-піразоліл-4-метилумбеліферону (**1**), 6-ізоксазоліл-4-метилумбеліферону (**2**), 6-(2-амінопіримідиніл)-4-метилумбеліферону (**3**), 6-піразоліл-8-метил-4-фенілумбеліферону (**4**), 6-ізоксазоліл-8-метил-4-фенілумбеліферону (**5**), 6-(2-амінопіримідиніл)-8-метил-4-фенілумбеліферону (**6**):



	R1	R2	R3		R1	R2	R3
1	CH ₃		H	4	C ₆ H ₅		CH ₃
2	CH ₃		H	5	C ₆ H ₅		CH ₃
3	CH ₃		H	6	C ₆ H ₅		CH ₃

Встановлено, що досліджувані похідні 7-гідроксикумаринів чутливі до мікрооточення, а їх флуоресцентні властивості залежать від рН розчину, природи розчинника. Вища інтенсивність флуоресценції характерна для розчинів сполук у протонодонорних полярних розчинниках порівняно з розчинами у апротонних розчинниках. Інтенсивність флуоресценції похідних 7-гідроксикумаринів у ацетонітрилі зростає в присутності Н₂О, що можна використати для розробки методик визначення вмісту води в органічному розчиннику флуоресцентним методом. Доступність функціональних груп досліджуваних сполук для зв'язування іонів металів, продемонстрована на прикладі цинку, свідчить про можливість створення на їх основі зондів, чутливих до вмісту металів. Значна різниця в інтенсивності флуоресценції дисоційованої та молекулярної форм похідних 7-гідроксикумаринів, які за своєю природою є слабкими кислотами, забезпечує можливість їх використання як флуоресцентних зондів для визначення рН. В доповіді узагальнено результати досліджень і проаналізовано вплив замісників на флуоресцентні, комплексоутворюючі, протолітичні властивості сполук в ряду 6-гетарил-7-гідрокси-4-метил(феніл)кумаринів.

ТВЕРДОФАЗНА ЕКСТРАКЦІЯ ЗАБОРОНЕНИХ ВАДА РЕЧОВИН З ДІЄТИЧНИХ ДОБАВОК ДЛЯ ПОДАЛЬШОГО ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ МЕТОДОМ ВЕРХ/МС/МС

Шнайдер Б.О.¹, Біліна Д.В.², Ткачук О.О.², Зуй М.Ф.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

²Лабораторія антидопінгового контролю Національного антидопінгового центру
04112, м. Київ, вул. Сікорського, 8; e-mail: *shnaider.boguslaw@yandex.ua*

Досягнення високих спортивних результатів є неможливим без використання науково обґрунтованого підходу до формування раціону спортсменів, основою якого є дієтичні добавки, які збагачують організм необхідними харчовими і біологічно активними речовинами та їх комплексами, а також сприяють покращенню спортивної форми, збільшенню фізичної сили та витривалості спортсмена. І хоча, до складу таких харчових добавок входять сполуки, які не заборонені до використання в спорті, в науковій літературі повідомлялось про факт забруднення 80% дієтичних добавок, представлених на ринку, речовинами забороненими Всесвітнім антидопінговим агентством (ВАДА). Таким чином, існує нагальна необхідність контролю якості спортивного харчування та розробки ефективних методів пробопідготовки для вилучення заборонених ВАДА речовин з складної матриці для подальшого їх визначення на найнижчих рівнях концентрацій.

У роботі досліджено різні типи екстракції та оптимізовані умови пробопідготовки для вилучення з дієтичних добавок анаболічних стероїдів (метилтестостерон, станозолол, метилдієнолон, оралтурінабол), анаболічних агентів (кленбутерол), бета-2-агоністів (сальбутамол), глюкокортикоїдів (дексаметазон), стимуляторів (етаміван) з подальшим їх визначенням методом ВЕРХ/МС/МС.

Після попереднього порівняння рідинно-рідинної і твердофазної (ТФЕ) екстракції для подальшого дослідження обрана твердофазна екстракція. Для вилучення аналітів методом ТФЕ досліджено і порівняно картриджі, що містили: сорбент на основі C₁₈, два комбінованих сорбенти на основі C₈ і катіонообмінника (бензолсульфокислоти), гідрофільно-ліпофільно збалансований сорбент на основі вінілпіролідону і дивінілбензену. Встановлено, що оптимальним для вилучення всіх аналітів є сорбент на основі вінілпіролідону та дивінілбензену, оскільки досліджувані речовини мають різну полярність, а даний сорбент має як полярні, так і неполярні функціональні групи. Оптимізовано умови екстракції і показано, що вміст електроліту Na₂SO₄ суттєво не впливає на ефективність екстракції аналітів. При дослідженні впливу рН розчину матриці виявлено, що ступінь вилучення R глюкокортикоїдів зменшується в лужному середовищі, проте, для інших аналітів R мало залежить від рН, тому обрані значення знаходяться в діапазоні рН 5,0 - 7,5. Були побудовані «криві проскоку», залежності вмісту аналітів у фільтраті від об'єму проби, пропущеної через картридж, і встановлено, що оптимальний об'єм розчину дорівнює 4,0 мл. В обраних умовах були проаналізовані модельні зразки дієтичних добавок на основі протеїну і вітамінів з додаванням метилтестостерону, станозололу, метилдієнолону, оралтурінаболу, кленбутеролу, сальбутамолу, дексаметазону, етамівану. Межі детектування визначуваних аналітів для розробленої методики знаходяться на рівні концентрацій від 2 до 120 нг/г.

Отже, запропонована методика є відтворюваною і чутливою скринінговою методикою для визначення нанограмових кількостей анаболічних агентів, бета-2-агоністів, глюкокортикоїдів, стимуляторів в дієтичних добавках.

ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ ПОХІДНІ БЕНЗОТІАЗОЛУ ТА БЕНЗОКСАЗОЛУ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ

Щербань В.В., Кулешова О.О., Кеда Т.Є., Хиля О.В., Запорожець О.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; e-mail: *Schcherban@gmail.com*

Цинк є одним з ключових та найбільш поширених йонів металів в біологічних системах після заліза, зокрема в організмі людини. Йони Zn^{2+} , як структурний та каталітичний кофактори, виконують вирішальну біохімічну функцію, регулюючи поведінку багатьох білків, зокрема факторів транскрипції, адаптерів, ферментів, біологічних мембран, рецепторів та факторів росту. Також від йонів цинку залежить повноцінна передача генетичного матеріалу, реплікація та репарація ДНК та РНК, апоптоз, метаболізм, ріст і розвиток. В останній час цинк привертає до себе все більше уваги завдяки його потенційній важливості як сигнального медіатора та нейротрансмітера, адже він грає динамічну роль як зовнішньоклітинний та внутрішньоклітинний сигнальний фактор, що забезпечує зв'язок між клітинами, конверсію позаклітинних стимулів у внутрішньоклітинні відповіді і регуляцію різних внутрішньоклітинних сигнальних шляхів.

Дефіцит цинку в організмі може викликати низку клінічних симптомів, включаючи імунну дисфункцію, обмежений ріст, когнітивні порушення. Крім того, надлишок цинку є токсичним для клітин, зокрема нейронів, що може призвести до проявів епілепсії, спазмів, нейродеградації при хворобі Альцгеймера. Як дефіцит, так і надмір цього металу сприяє розвитку ракових захворювань та неврологічних розладів.

Завдяки ролі Zn^{2+} як кофактору в діяльності більше 300 ферментів та нейротрансмітера в синаптичних процесах, кількісне визначення вмісту цинку в біологічних системах має вагомим значення в дослідженнях метаболізму та протікання хвороб.

Метою даної роботи було дослідження із використанням методів молекулярної спектроскопії комплексоутворення цинку з новими гетероциклічними сполуками на основі бензотіазолу та бензоксазолу.

Досліджено спектrophотометричні та протолітичні властивості нових похідних бензотіазолу та бензоксазолу в органічних розчинниках різного типу. Показано, що за умов кислотності біологічних рідин реагенти взаємодіють з цинком, при цьому у спектрах поглинання спостерігається уширена смуга у діапазоні 550-650 нм, контрастність реакції становить 60-70 нм. Межа виявлення цинку складає 0,4 мкМ. Розраховані умовні константи стійкості комплексів, що знаходяться в межах 10^7 - 10^9 .

Висока чутливість реагентів, контрастність реакції та задовільна вибірковість вказують на перспективність використання нових гетероциклічних сполук на основі бензотіазолу та бензоксазолу для спектrophотометричного визначення цинку.

ВУГЛЕЦЕВІ ТОЧКИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ФЛЮОРЕСЦЕНТНІ МІТКИ

Юшкевич О.С.¹, Панас І. Д.², Линник Р. П.¹, Запорожець О.А.¹, Демченко О.П.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12

² Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна НАН України
01601, Київ, вул. Леонтовича, 9; e-mail: ol_jsxk@ukr.net

Вуглецеві точки (C-dots) – новий клас наноматеріалів, що привертає величезну увагу в останні роки завдяки своїм унікальним хімічним, електронним та оптичним властивостям. C-dots демонструють високу біосумісність, низьку цитотоксичність, розчинність у воді, стабільну фотолюмінесценцію. Такі хімічні та фізичні властивості роблять їх перспективним матеріалом для застосування як каталізаторів, зондів та флюоресцентних міток для візуалізації клітинних процесів. Зростає інтерес до використання цих матеріалів для адресної доставки ліків. Вони виявляють чутливість до зміни полярності та *pH* середовища, присутності іонів металів в розчині, що додатково розширює їх потенціал як оптичних сенсорів.

Оскільки механізм утворення C-dots достовірно не з'ясований, і їхня хімічна поведінка та флюоресцентні властивості суттєво залежать від методів отримання, у сучасній літературі значна увага приділяється саме методам синтезу вуглецевих точок.

В роботі наведено методіку синтезу та результати дослідження спектральних властивостей вуглецевих точок з метою вивчення механізму формування C-dots та створення на їхній основі нових флюоресцентних міток для візуалізації біохімічних процесів, що відбуваються в клітинах.

Вуглецеві точки було синтезовано за методом «знизу-догори» з використанням лимонної кислоти та сечовини як вихідних реагентів за температури 160 °C з періодичністю нагрівання у 2 хв, 8 хв, 16 хв, 32 хв, 64 хв, 128 хв та 168 хв.

Отримані на різних етапах синтезу вуглецеві точки проявляють сольватохромію в розчинниках різної полярності. Спектри поглинання вказують на наявність в суміші двох речовин з різними спектральними властивостями, що поглинають при різних довжинах хвиль.

Досліджено флюоресцентні властивості C-dots на різних етапах синтезу в розчинниках різної природи. Виявлено, що спектри емісії залежать як від тривалості прогрівання суміші, так і від довжини хвилі збудження. Наприклад, при збудженні C-dots випромінюванням з довжиною хвилі від 245 нм до 415 нм, в спектрах спостерігали як зміну інтенсивності випромінювання, так і максимальної довжини хвилі емісії, причому, вигляд спектру теж зазнавав змін, що підтверджує утворення на різних стадіях синтезу кількох сполук з різними спектральними властивостями.

Для встановлення будови C-dots було проаналізовано ІЧ-спектри сполук, отриманих на різних етапах синтезу. Встановлено, що найсуттєвіші зміни спостерігалися на 8 і 16 хв прогрівання, а починаючи з 32 хв прогрівання ІЧ спектри сполук не змінюються.

На основі отриманих даних було зроблене припущення про утворення на початкових етапах синтезу полімерних сполук, що містять амідний зв'язок. При подальшому прогріванні можливе утворення гетероциклічних каркасних структур.

Досліджено вплив кислотності середовища на флюоресцентні властивості вуглецевих структур. Враховуючи суттєві зміни інтенсивності флюоресценції C-dots залежно від *pH* розчину, можна сподіватись на перспективність їхнього використання як *pH* сенсорів.

ТІОЦІАНАТ-СЕЛЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОДИ В АНАЛІЗІ БІОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ

Янкович Г.Є., Студеняк Я.І.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46; e-mail: halynayankovych@gmail.com

Тіоціанати (роданіди) – солі/сполуки тіоціанатної кислоти є помітно поширеними у природі та техніці речовинами. Розчинні тіоціанати застосовують як аналітичні реактиви для виявлення та визначення Fe(III), Co(II) та деяких інших іонів металів, для екстракційного розділення цирконію та гафнію у технології, при одержанні тіосечовини, в синтетичній органічній хімії, як інсектициди, для протруювання тканин, як морозостійкі добавки до бетонів, тощо. У промисловості їх одержують в ході детоксикації коксових газів сіркою. Появу тіоціанатів у живих організмах пов'язують з метаболізмом ціанідів та деяких інших речовин. Так, наприклад, їх вміст у людській слині зростає при вживанні деяких овочів (капуста, редька, хрін, цибуля), а також при палінні від 10-20 мг/дм³ – для осіб що не палять, до 60-120 мг/дм³ у курців. Проте, біологічна роль та функції тіоціанату, як і низки інших тіосполук, остаточно ще не з'ясовані, що в значній мірі пов'язано з недоліками відомих методів їх визначення, і про що свідчить ріст наукових публікацій за останні роки.

Тіоціанат-іони, зазвичай, визначають спектрометричними, тест-, хроматографічними, FIA/SIA та деякими іншими методами, однак, їх селективність, межа виявлення або експлуатаційні чи економічні характеристики не завжди задовольняють необхідні вимоги. Відомі й потенціометричні методи визначення тіоціанатів на основі іон-селективних електродів (ISE). Комерційно-доступні тіоціанат-селективні електроди, які виготовляють на базі кристалічних сульфід-срібних матеріалів, наприклад: Orion 9458BN, ELIT 8229, тощо, володіють низькою селективністю до сульфід-, тіосульфат- та деяких галогенід-іонів, і в т.ч. до хлоридів, які зазвичай присутні в біологічних рідинах. А, отже, їх застосування в аналізі біологічних об'єктів може супроводжуватись появою похибок. Кращу селективність щодо вказаних інтерферентів проявляють описані пластифіковані тіоціанатні ISE на основі деяких органічних та комплексних сполук, проте, і вони не позбавлені певних недоліків, а саме таких як: відчутний дрейф потенціалу, обмежений «час життя» – 2-3 місяці, низька доступність чи складність синтезу активних речовин, тощо.

При створенні нових ПВХ-пластифікованих іон-селективних електродів в ролі активних речовин нами використані малорозчинні у воді дифункціональні похідні деяких гетероциклічних основ (бензотіазолу, індоленіну, піримідину). Встановлено, що деякі із них, навіть у слабо-оптимізованих умовах, проявляють високу селективність щодо SCN⁻ -іонів, швидкий відгук, добру відтворюваність значень і майже відсутність «отруєння» класичними, стосовно цього явища, інтерферентами.

Виготовлені сенсори проявляють стабільний відгук щодо тіоціанат-іонів в області рН=3-9 у діапазоні лінійності $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ М, при близькій до теоретичної крутизни електродної функції (56 ± 1 мВ/декаду), межі виявлення 5×10^{-7} М та часі відгуку 5-10 с. У фосфатних буферних розчинах визначенню тіоціанату не перешкоджають 0,1 М концентрації сечовини, гліцину, глюкози, трилону Б, катіонів амонію, натрію, калію, кальцію та магнію. Логарифмічні коефіцієнти потенціометричної селективності для аніонів: HCO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, S₂O₃²⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻, H₂PO₄⁻, оксалат, тартрат, цитрат лежать у межах -3 – (-6), а відповідні значення для аніонів I⁻, CrO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ знаходяться в діапазоні від -1 до -3. Відчутний вплив на потенціал сенсора проявляють перхлорати та періодати, і в основному, селективність пластифікованих електродів відповідає ряду ліофільності Гофмейстера. Проводяться дослідження націлені на заміну матриці сенсора та його конструкції, а також по застосуванню сенсорів для визначення тіоціанатів у біологічних рідинах.

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

ЗАКОНОМІРНОСТІ В УТВОРЕННІ ШЕЄЛІТОПОДІБНИХ ВОЛЬФРАМАТІВ ТА МОЛІБДАТІВ БІСМУТУ, ЛАНТАНУ ТА РЗЕ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ МОДУЛЬОВАНИХ ПРЕДСТАВНИКІВ

Бичков К.Л., Тереміленко К.В., Чорний В.П., Слободяник М.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kostyabychkov@mail.ru

Широкий клас матеріалів з високими квантовими виходами люмінесценції, низькою токсичністю та собівартістю, який представляють шеєлітоподібні сполуки типу AXO_4 , де А – катіони різноманітного заряду та радіусу, а XO_4 – будь-який тетраедричний аніон складу є перспективними матрицями для створення конвертерів оптичного випромінювання. Однак, для встановлення взаємозв'язку між оптичними характеристиками та будовою цього класу сполук для деяких з них на основі бісмуту, лантану та РЗЕ досі не визначено структури та не встановлено кристалохімічних критеріїв їх утворення.

На сьогодні виділяють катіон-недефіцитні складу $AB(XO_4)_2$ та катіон-дефіцитні сполуки складу $CB_2(XO_4)_4$, де А – катіон лужного металу, В – тривалентний катіон (Bi^{3+} , La^{3+} , Ln^{3+}), С – лужноземельний катіон (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), Х – Мо, W.

Синтез проводився методами розплавного, розчин-розплавного та твердофазного методу, а отримані зразки вивчали методом рентгенофазового аналізу та рентгеноструктурного аналізу монокристалу. Встановлено, що серед отриманих сполук зустрічаються як періодичні (просторові групи $I 2/a$ та $I 4_1/a$), так і аперіодичні (просторові групи $I 2/b(ab0)00$, $I 4/a(ab0) (-ba0)00$, $I -1 (abg)$) представники.

Серед них найбільше значення мають аперіодичні представники через підвищення інтенсивності світіння за рахунок зниження симетрії до нетрансляційної. Розуміння природи зниження симетрії у сполуках даного ряду може відкрити новий підхід до кристалохімічного дизайну нових люмінофорів.

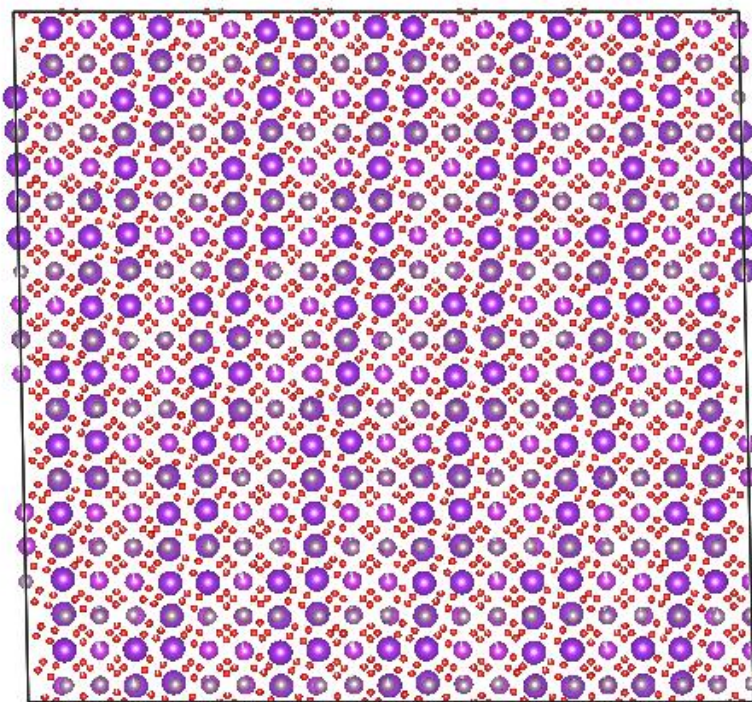


Рис. 1. Порухення трансляційної симетрії у сполуці $KBi(MoO_4)_2$, апроксимант $a*b 10*10$.

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ УРАНІЛУ З ТРИАЗОЛВМІСНИМИ АНАЛОГАМИ SALEN ТА VANEN

Бібік Ю.С., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; baltimor1224@yandex.ua

Своєї популярності в ролі лігандів такі основи Шиффа як Salen та Vanen набули завдяки здатності утворювати сполуки з різними металами з можливістю стабілізувати при цьому нехарактерні ступені окиснення. Уранільні комплекси привертають увагу своїми особливостями координаційної поведінки, реакційною здатністю та цікавими оптичними, магнітними, каталітичними та іон-обмінними властивостями.

Проте речовини з азометиновим фрагментом, зокрема Salen та Vanen, здатні гідролізувати та взаємодіють з окисниками та відновниками. Оскільки Salen і Vanen знаходять широке застосування, актуальною є задача створення хімічно стійкіших лігандних систем, координаційна поведінка яких була б аналогічною з вище згаданими основами Шиффа. Нами були отримані 1,2,4-триазолвмісні ліганди, які містять таку саму систему N_2O_2 донорних вузлів, а гетероциклічне ядро виконує роль аналога азометинового зв'язку. При цьому у молекулі ліганду формується система спряжених зв'язків. Отже, потенційно координаційні сполуки UO^{2+} з триазолвмісними аналогами Salen та Vanen також можуть знайти застосування.

Досліджувані триазолвмісні ліганди були отримані шляхом гетероциклізації дигідразиду шавлевої кислоти та його похідних з іміноестерами саліцилової та 3-метокси-2-гідрокисбензойної кислот. З утвореними лігандами було отримано комплекси уранілу. Атом металу формує навколо себе пентагональну біпіраміду з атомами Оксигену в аксіальних позиціях. Ліганди займають екваторіальні положення в координаційній сфері оксокатіону. П'ята позиція залишається вільною та відкритою для координації субстрату або аналіту. Це дозволяє використовувати подібні комплекси у якості каталізаторів та сенсорів завдяки фактичній ненасиченості координаційної сфери, і здатності зв'язувати додаткові молекули або іони.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУКИ $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$

Блашко Н.М.¹, Федорчук А.О.², Марчук О.В.¹, Алексеюк І.Д.¹

¹ Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025, Луцьк, пр. Волі, 13; Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

² Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького, 79010, Львів, вул. Пекарська, 50

Важливим напрямком сучасного напівпровідникового матеріалознавства є пошук нових багатокомпонентних сполук. Серед таких сполук значний інтерес викликають халькогеніди рідкісноземельних металів унаслідок своїх термічних, електричних, оптичних та магнітних властивостей. Сполуки складу $\text{R}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{X}_7$ (R – РЗМ, X – S, Se) також є перспективними матеріалами для нелінійної оптики.

Зразок стехіометричного складу $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$, загальною масою 1 г, готували сплавлянням компонентів напівпровідникової чистоти у вакуумованому кварцевому контейнері. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу – 1420 К, гомогенізуючий відпал тривав 500 годин за температури 770 К. Структурний аналіз синтезованої сполуки здійснювали за дифрактограмою (рис. 1), яка була отримана на дифрактометрі ДРОН 4-13 в межах $2\Theta = 10 - 100^\circ$ (CuK α – випромінювання, крок сканування – 0.02° , експозиція у кожній точці – 20 с). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм WinCSD. Проведені дослідження дозволили вперше встановити кристалічну структуру нової тетраарної сполуки $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$, яка кристалізується у гексагональній сингонії (СТ $\text{La}_3\text{MnGaS}_7$, ПГ $R\bar{6}_3$, $a = 1,00034(3)$ нм, $c = 0,60587(3)$ нм, $R_I = 0,0847$, $R_P = 0,1623$).

У табл. 1, для синтезованої сполуки, подано координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів.

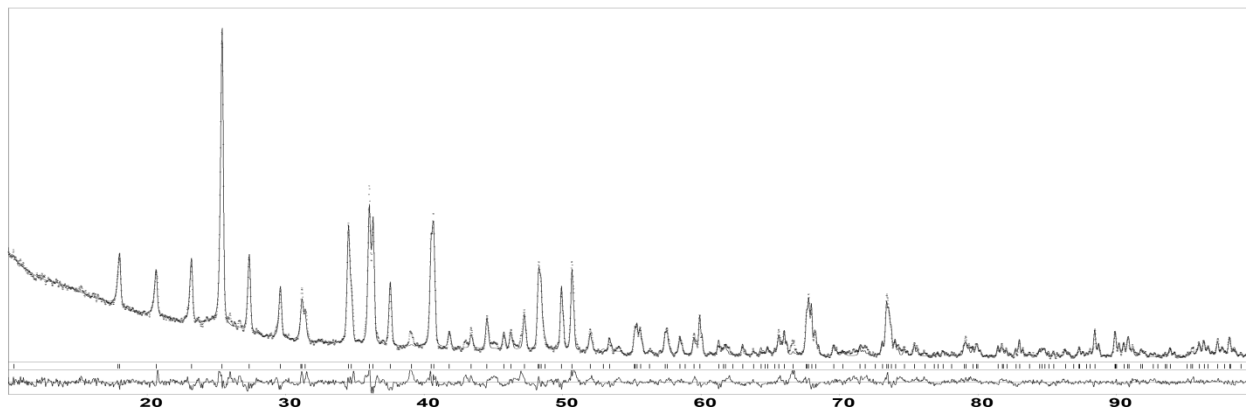


Рис. 1. Експериментальна і теоретична дифрактограми сполуки $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$ та різниця між ними.

Таблиця 1. Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{S}_7$

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (нм ²)
Pr1	6 c	0,3745(2)	0,1448(2)	0,2408(6)	0,93(3)
Ga1	2 a	0	0	-0,0657(12)	1,4(2)
Ga2	2 b	1/3	2/3	0,1562(8)	1,03(14)
S1	6 c	0,0965(8)	0,5163(11)	0,0093(11)	1,1(2)
S2	6 c	0,1518(9)	0,2435(7)	0,2928(10)	0,8(2)
S3	2 b	1/3	2/3	0,517(2)	0,7(3)
Ga1 – 0,590(1) Ga + 0,095(7) Pb					

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ НА ОСНОВІ ФОСФОМОЛІБДАТІВ: ПОРІВНЯННЯ ПІДХОДІВ ДО СИНТЕЗУ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ

Бувайло Г.І.¹, Маханькова В.Г.¹, Кокозей В.М.¹, Матога Д.², Забєровський П.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; halyna.buvailo@gmail.com

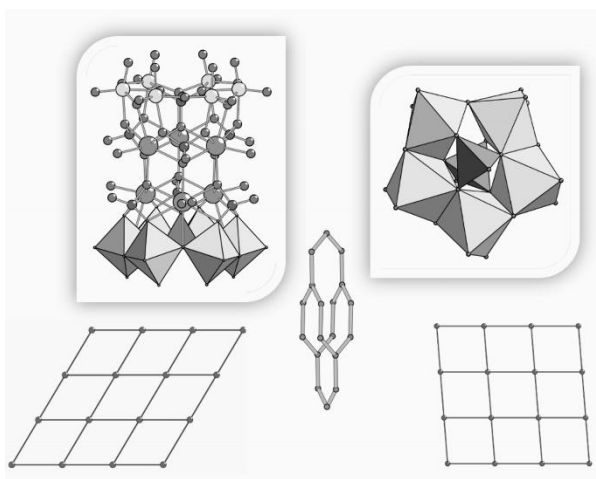
² Jagiellonian University, 30-060, Krakow, Ingardena 3

Поліоксометалати (ПОМ) продовжують інтенсивно досліджувати завдяки їх поліфункціональним властивостям. Для компенсації негативного заряду аніонів може бути використаний підхід їх функціоналізації ковалентно або нековалентно зв'язаними комплексними частинками з утворенням гібридних матеріалів, що значно розширює межі їх практичного застосування.

Для одержання комплексів на основі ПОМ було запропоновано використати два підходи: окисне розчинення металів (один з компонентів реакційної суміші M^0 у вигляді порошку) та «сольовий» метод (відповідна сіль замість металу) та порівняти їх. При використанні систем $Cu^0/Cu(NO_3)_2 - bpy - (NH_4)_2HPO_4 - (NH_4)_6Mo_7O_{24} - H_2O$ (I) ($bpy - 2,2'$ -дипіридил) кристалізується ряд сполук з фосфомолібдатними аніонами. У залежності від співвідношення $Cu : bpy$ у системі утворюються сполуки з аніоном Страндберга, його ди- та тривакантним аналогами. Взаємодія у реакційних сумішах досліджено методом ЕПР спектроскопії.

При заміні купруму на кобальт (система II) виділено сполуку катіон-аніонної будови також з $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$. При спробі одержати триметалічну сполуку $Cu/Co/Mo$ утворюється суміш біметалічних Cu/Mo та Co/Mo зразків.

Оскільки останнім часом широко досліджуються сполуки $3d/4f/ПОМ$, тому для подальших досліджень було вирішено ввести до реакційної суміші іони кальцію, бо їх розмір та координаційні числа є подібними до відповідних характеристик для лантанодів.



При додаванні до реакційної системи II солі кальцію, як і у попередньому випадку, кристалізується сполука з аніоном Страндберга, в основі будови якої лежить тривірна неорганічна сітка топології (10,3)-*b*. Несподіваним виявилось те, що незначне модифікування системи, а саме зменшення кількості органічного ліганду, приводить до утворення сполуки з дуже рідкісним фрагментом $\{[Ca(H_2O)]_6[PMo_6O_{22}(PO_4)_3]_2\}$. Використання у системі лише іонів кальцію замість кобальту приводить до утворення координаційного 2D полімеру $(NH_4)_4\{[Ca(H_2O)_5][P_2Mo_5O_{23}]\} \cdot 3H_2O$.

Таким чином, показано, що для Cu -вмісних систем I зі збільшенням кількості металу у реакційній суміші відбувається дисоціація аніонів Страндберга з утворенням його вакантних фрагментів. У випадку системи II іони лужноземельного металу не тільки виступають лінкерами та зв'язують ПОМ у координаційні полімери, але й зшивають поліаніони у димери, у той час як комплекси кобальту лише компенсують негативний заряд сіток.

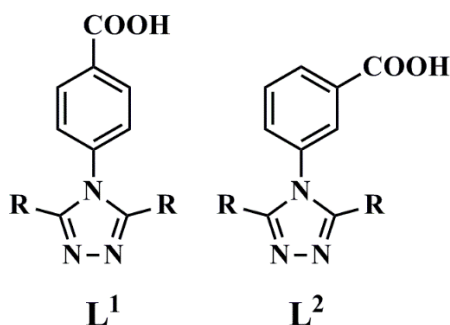
Одержані сполуки проявляють електрокаталітичну активність у реакціях відновлення IO_3^- , а також є ефективними сорбентами катіонних барвників.

СИНТЕЗ СПЛУК УРАНІЛУ З БІФУНКЦІОНАЛЬНИМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛІЛКАРБОКСИЛАТНИМИ ЛІГАНДАМИ

Влодарчук М.М., Лисенко А.Б., Сенчик Г.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; neyalegn@gmail.com

Підвищений інтерес до хімії актиноїдів викликаний збільшенням кількості відходів (зокрема збідненого урану, ^{238}U), найраціональнішим шляхом утилізації яких може стати переробка для повторного використання або переведення у нові функціональні матеріали. В цьому аспекті перспективною є хімія координаційних полімерів, що дозволяє отримати сполуки, для яких характерний магнітний обмін, речовини з люмінесцентними, сенсорними властивостями чи порожнинами та каналами для сорбції або йонного обміну, тощо.



R= H(a), CH₃(b)

Рис. 1. Використані ліганди.

Нами було синтезовано та досліджено за допомогою ІЧ спектроскопії та РСА комплекси уранілу на основі 1,2,4-тріазолілкарбоксилатних лігандів (рис. 1), для яких спостерігалось утворення координаційних полімерів різної вимірності. Використані ліганди є різнофункціональними лінкерами, що робить їх привабливими для синтезу гетерометалічних комплексів, оскільки забезпечує селективність координації. У їх складі карбоксилатна функція відповідальна за формування уранільного блоку, тоді як тріазольний гетероцикл забезпечує інтегрування йонів металів, що є більш м'якими кислотами Пірсона.

Специфічна роль лігандів гарно ілюструється на прикладі гетерометалічної сполуки $\text{U}^{\text{VI}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ складу $[\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_4(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})(\text{L}^{2b})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, яка має тривимірну структуру. В її складі йони урану знаходяться в пентагонально біпірамідальному оточенні, формуючи з поліедрів $\{\text{UO}_7\}$ та $\{\text{UO}_6\text{N}\}$ центросиметричні тетраедерні будівельні блоки, а йони аргентуму(I) утворюють з лігандом димерні будівельні блоки $\{\text{Ag}_2(\text{tr})_4\}$, де два металічні центри з'єднані подвійним NN-тріазольним містком (рис. 2).

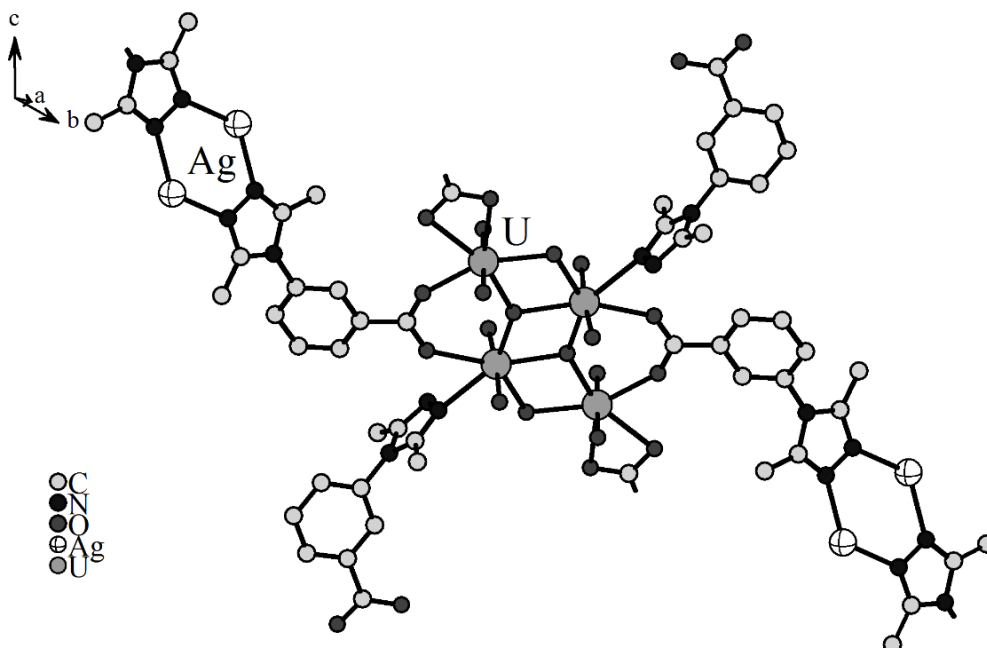


Рис.2. Фрагмент кристалічної структури $[\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{L}^{2b})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ТУШИНСЬКОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ, *IN SITU* МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІМЕТАКРИЛАМІДОМ 4-АМІНОБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

Ворожбит Н.О., Полонська Я.А., Яновська Е.С., Савченко І.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; natusik952007@rambler.ru

Наявність великих обсягів розсіяних у біосфері в результаті корозії та втрат у виробничих процесах токсичних металів робить актуальним пошук нових технологій їх вилучення із забрудненої води та ґрунту з метою ізоляції від біосфери та повторного корисного використання. У зв'язку з цим актуальним залишається пошук недорогих нетоксичних сорбентів, які можуть ефективно використовуватись для вилучення йонів токсичних металів зі стічних чи забруднених природних вод. З цією метою доцільно використовувати природні пористі мінерали, зокрема цеоліти та глини. До природних мінералів України, широко відомих своїми сорбційними властивостями щодо різних антропогенних речовин, належать закарпатські кліноптилоліти. Для покращення сорбційних властивостей природних мінералів доцільно модифікувати їх поверхню речовинами, здатними до комплексоутворення та йонного обміну, зокрема нітроген- та оксигеновмісних полімерами.

Дана робота присвячена модифікації поверхні кліноптилоліту Тушинського родовища поліметакриламідом 4-амінобензойної кислоти шляхом гетерофазної полімеризації *in situ* та адсорбційних властивостей модифікованого мінералу щодо йонів Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Cu(II) та Fe(III).

Гетерофазну полімеризацію здійснювали шляхом взаємодії метакриламідом 4-амінобензойної кислоти з динітрилом азоізомасляної кислоти у тетрагідрофурані в присутності кліноптилоліту при 62°С протягом 5 годин.

Факт проходження *in situ* полімеризації на поверхні кліноптилоліту встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів модифікованого та вихідного кліноптилоліту. Знайдено, що у спектрі модифікованого мінералу на відміну від вихідного присутні смуги поглинання при 3450 см⁻¹, які можна віднести до валентних коливань $\nu(\text{N-H})$ - зв'язків полімеру, в області від 1350 до 1680 см⁻¹ присутні інтенсивні смуги поглинання, які можна віднести до валентних коливань ароматичної системи полімеру, смугу поглинання в області 1180 см⁻¹ можна пов'язати з коливаннями $\nu(\text{C=O})$ -зв'язків полімеру.

Кількість іммобілізованого полімеру, встановлена за допомогою термогравіметричного аналізу, становить 4,8%

Порівняння сорбційних властивостей вихідного та модифікованого кліноптилоліту засвідчує, що в результаті модифікації поверхні даного мінералу поліметакриламідом 4-амінобензойної кислоти покращуються сорбційні властивості щодо йонів плюмбуму (II). Зокрема спостерігається кількісне вилучення мікрокількостей цих токсичних йонів, а сорбційна ємність зростає з 1,83 мг/г до 3,9 мг/г. Також покращуються сорбційні властивості щодо йонів купруму (II) та феруму (III).

СИНТЕЗ ТА БУДОВА СКЛАДНИХ ФОСФАТІВ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ТИПУ ЗА УЧАСТЮ МЕТАЛІВ Na-K-Ti-M^{III}

Гаврильченко М.Ю., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С., Бичков К.Л.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; years_ago@bk.ru

Значний інтерес до складних фосфатів лужних та полівалентних металів різних структурних типів обумовлений перспективами їх застосування в різних областях, у тому числі для створення на їх основі ефективних іонних провідників, нелінійно-оптичних матеріалів, люмінофорів, каталізаторів тощо. Досить важливими в даному випадку виявляються фосфати лангбейнітового типу загальної кристалохімічної формули $A^1A^2M^1M^2(PO_4)_3$, де M^1 , M^2 – атоми каркасоформуєчих металів: M^{II} , M^{III} чи M^{IV} ; A^1 та A^2 – атоми лужних металів в порожнинних позиціях каркасу. Відомо, що формування таких каркасів в більшості випадків реалізується за участю лужних металів значних розмірів – калію чи рубідію, а вплив на властивості фосфатів може бути здійснений шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення атомів в каркасоформуєчих позиціях. Однак, актуальним залишається з'ясування можливості часткового заміщення атомів K^+ та Rb^+ атомами інших лужних металів у тому числі і менших за розмірами (натрію) зі збереженням загального принципу каркасоформування, що також матиме безпосередній вплив на властивості фосфату.

В роботі наведено результати дослідження формування лангбейнітового типу каркасу за участю пари лужних металів натрію та калію і каркасоформуєчих атомів титану (Ti^{IV}) та M^{III} (M^{III} – Fe, Al). В результаті кристалізації високотемпературних багатокомпонентних розчин-розплавів синтезовано монокристали складних фосфатів загального складу $K_{1+y-x}Na_xM^{III}_yTi^{IV}_{2-y}(PO_4)_3$ та досліджено їх методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, ТГ-ДТА та рентгеноструктурного аналізу.

Встановлено кореляцію між складом синтезованих фосфатів та співвідношенням лужних металів у вихідному розчин-розплаві (значення мольного співвідношення Na/K=1,0 чи 2,0). Дослідження термічної поведінки синтезованих фосфатів показало їх стійкість при нагріванні до 1050°C.

Кристалічний каркас синтезованих фосфатів $K_{1.49}Na_{0.51}FeTi(PO_4)_3$ та $K_{0.9}Na_{1.1}Fe_{0.66}Ti^{III}_{0.34}Ti^{IV}(PO_4)_3$ побудований зі змішаних (Fe/Ti)O₆-поліедрів та PO₄-тетраедрів, атоми натрію і калію знаходяться в порожнинах каркасу в двох типах кристалографічних позицій. Детальний аналіз геометричних параметрів оксигенових поліедрів показав вплив часткового заміщення атомів калію атомами натрію на локальне оточення каркасоформуєчих атомів титану та феруму. Це в подальшому може бути використано для ціленаправленого впливу на властивості лангбейнітових сполук шляхом застосування змішаних лужнофосфатних розчин-розплавів для синтезу фосфатів, що містять пари M^I .

ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НІКЕЛЮ (II) З ПІКОЛІН- ТА ХІНОЛІНГІДРОКСАМОВИМИ КИСЛОТАМИ

Голева К.М., Голеня І.О., Фрицький І.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; ekaterina_goleva@list.ru

Гідроксамові кислоти (ГК) – це перспективна група лігандів, що здатні міцно хелатувати йони металів та утворювати різноманітні за способами координації, будовою та молекулярною топологією металокомплекси. Особливої уваги заслуговують гідроксаматвмісні поліядерні сполуки – металокрауни (МС) – структурні аналоги краун-ефірів, які замість послідовності (C-C-O)_n містять послідовності (M-N-O)_n, які, повторюючись, утворюють циклічний контур із порожниною, у якій атоми кисню гідроксаматних груп орієнтовані всередину і здатні координувати йони металів відповідного радіусу. Інтерес до даного класу сполук викликаний їх цікавими магнітними і спектральними властивостями, здатністю селективно зв'язувати катіони та аніони, можливістю використання у якості агентів для молекулярного розпізнавання, люмінесцентних та магнітних матеріалів.

Метою роботи було дослідження особливостей комплексоутворення йонів нікелю (II) з піколін- та хінолінгідроксамовими кислотами (PymHA і QuinHA) та одержання відповідних металокомплексів у твердому стані. ESI мас-спектрометричний моніторинг метанольних розчинів, що містять солі нікелю(II) та досліджувані ліганди, дозволив встановити виражену схильність даних систем до утворення комплексних частинок високої ядерності типу Ni_xL_y, (x = 5 – 9, y = 5 – 9), що підтверджує їх здатність до формування металокраунових комплексів різних типів з іонами нікелю у циклічному контурі. На основі досліджень комплексо-утворення у розчинах було розроблено методики синтезу та виділено серію нових моно- та поліядерних комплексів. Синтезовані комплекси було досліджено методами ІЧ- та UV-VIS спектроскопії, ¹H ЯМР та за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Встановлено, що один з одержаних комплексів [Ni₆(QuinHA-2H)₆(py)₁₂]·9.6H₂O виявляє молекулярну топологію 18-МС-6, яка не зустрічалась раніше для даного металу (рис.1). Екваторіальну площину йонів нікелю утворюють атоми кисню та азоту, що належать двом двократно депротонованим та координованим (біс)бідентатно-містковим способом гідроксаматним лігандам. В аксіальних позиціях знаходяться молекули піридину, попарно координовані до йонів нікелю. Координаційні числа усіх шести йонів нікелю дорівнюють 6, координаційний поліедр – спотворений октаедр. Металомакроциклічну порожнину займають розупорядковані молекули води. Дослідження магнітної сприйнятливості даного комплексу показало, що в сполуці реалізується антиферромагнітна взаємодія між парамагнітними металічними центрами, яка призводить до пониженого значення магнітного моменту при кімнатній температурі і реалізації синглетного стану (S = 0) при T = 2K.

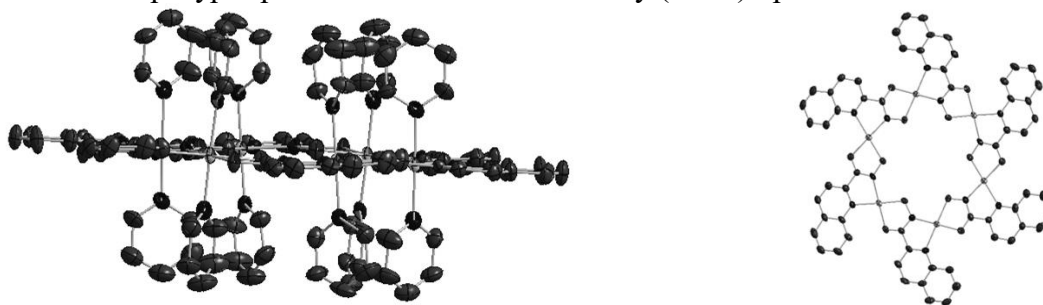


Рис. 1. Молекулярна будова комплексу [Ni₆(QuinHA-2H)₆(py)₁₂]·nH₂O (ліворуч – загальний вигляд; праворуч – вигляд площини металокрауни (аксіально координовані молекули піридину та молекули води не зображені для зручності)).

СОРБЦІЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ СОРБЕНТІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ, ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ТІОСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Горда Р.В.¹, Легенчук О.В.¹, Трохимчук А.К.²

¹ Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України,
03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42; rulsana88@ukr.net

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; aktrof@ernv.biz

Переробка технологічних розчинів, що містять слідові кількості благородних металів залишається актуальною задачею на даний час. Одним зі шляхів її вирішення є сорбційне концентрування. З цією метою доцільне використання сорбентів, зокрема силікагелів, хімічно модифікованих тіосечовиною та її похідними. Саме такі сорбенти виявляють найбільшу спорідненість до благородних металів, з їх допомогою можна проводити селективне вилучення цих металів з розчинів. Проте більшість із досліджених сорбентів відрізняється низькою сорбційною ємністю, високою вартістю модифікаторів, тривалістю синтезу та використанням токсичних розчинників при їх отриманні.

Метою даної роботи було створення сорбентів на основі силікагелю, кристалічної целюлози та деревних ошурок хімічно модифікованих тіосечовинними групами, які б відрізнялися простотою та доступністю синтезу, високою сорбційною ємністю та селективністю до благородних металів (БМ). Таким умовам відповідають розроблені нами сорбенти в основі яких лежить взаємодія аміно- чи гідроксо- груп поверхні матриці з продуктами ізомеризації тіоціанату амонію.

Вивчено оптимальні умови сорбції БМ на поверхні зазначених сорбентів та встановлено, що метали платинової групи та золото кількісно вилучаються з розчинів 0,1–5 М HCl. Час встановлення сорбційної рівноваги на поверхні силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами (ТСС) становить від декількох хвилин до півгодини, тоді як на деревних ошурках (фітосорбент) та кристалічній целюлозі (КЦ) – добу. Сорбційна ємність на ТСС є вищою за раніше синтезовані сорбенти з похідними тіосечовини. Здатність благородних металів утворювати забарвлені комплекси на поверхні сорбенту була покладена в основу розробки тест-методики та кольорометричного визначення золота (III), родію (III) та рутенію (III).

Досліджено сорбцію золота (III) та паладію (II) у динамічному режимі на поверхні КЦ хімічно модифікованої тіосечовинними групами та встановлено, що даний сорбент відрізняється досить високою сорбційною ємністю до проскоку для зазначених металів (0,12 та 0,38 ммоль/г відповідно). Розглянуті умови десорбції металу з поверхні 10-% розчином тіосечовини в 1 М HCl. Ступінь десорбції становить 99% для паладію (II) та 58 % для золота (III).

Показана можливість вилучення паладію та золота з технологічних об'єктів за допомогою деревних ошурок хімічно модифікованих тіосечовинними групами. Для цього нами проводилася сорбція даних металів із розчинів за оптимальних умов у динамічному режимі після чого сорбент з металом на поверхні озолувався з отриманням металу у вигляді порошку.

Отримані результати свідчать про перспективність використання даних сорбентів, як у технологічних, так і в аналітичних цілях.

БІАДЕРНІ КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З БІС-ХЕЛАТУЮЧИМИ ЛІГАНДАМИ КАФ-ТИПУ

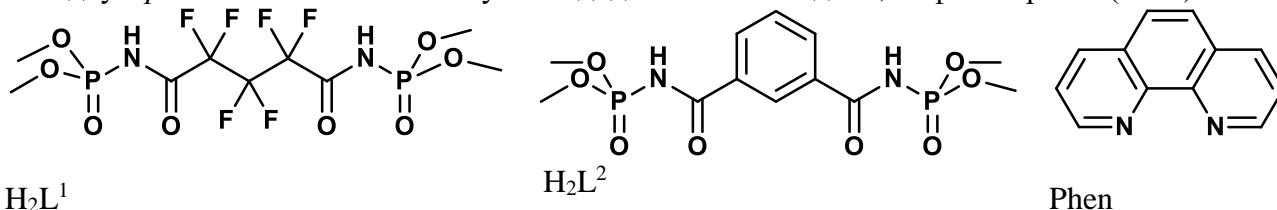
Горнійчук О.Є., Труш В.О., Каряка Н.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; chemist_1996@ukr.net

Серед різноманітних напрямків досліджень в галузі сучасної координаційної хімії, особливе місце займають поліядерні координаційні сполуки, що пов'язано з низкою корисних властивостей, які можуть бути притаманні таким сполукам [1]. На сьогоднішній день поліядерні комплекси залишаються об'єктом систематичних досліджень багатьох наукових груп.

Можна відмітити кілька робіт, присвячених дослідженню біядерних *трис*- та *тетракіс*-комплексів лантаноїдів з *біс*- β -дикетонами [2–4]. Було показано, що ці сполуки, як і їх моноядерні аналоги, можуть застосовуватись в основі матеріалів для створення таких пристроїв, як: OLED, оптичні підсилювачі, лазери, люмінесцентні зонди тощо, проте біядерні комплекси можуть бути на порядок більш ефективні [1, 5].

Новим перспективним напрямком в даній області досліджень є синтез та вивчення біядерних комплексів лантаноїдів з P,N-заміщеними структурними аналогами *біс*- β -дикетонів – карбациламідофосфатами (КАФ). Нами було одержано два *біс*-хелатуючі КАФ ліганди: тетраметил(2,2,3,3,4,4-гексафторо-1,5-діоксопентан-1,5-діл)-*біс*-амідофосфат (H_2L^1) [6] та тетраметил(1,3-фенілендікарбоніл)-*біс*-амідофосфат (H_2L^2). З лігандом H_2L^1 синтезовано біядерні *тетракіс*- та *трис*-комплекси лантаноїдів складу $Kat[NaLn_2L^1_4]$, $Kat_2[Ln_2L^1_4]$ та $Ln_2L^1_3Phen_2$ відповідно, де Kat – однозарядний катіон: NEt_4^+ , PPh_4^+ , Na^+ . У випадку *трис*-комплексів застосовувався додатковий ліганд – 1,10-фенантролін (Phen).



Трис-комплекси одержано у вигляді аморфних порошоків, а *тетракіс*-комплекси є кристалічними речовинами. Забарвлення координаційних сполук відповідає забарвленню відповідних акваіонів лантаноїдів. Отримані комплекси було охарактеризовано методами ГЧ, 1H ЯМР та електронної спектроскопії, титриметрії та термогравіметрії. Комплекс $NEt_4[NaNd_2L_4]$ був досліджений методом рентгеноструктурного аналізу, за результатами якого було встановлено, що:

- Обидва іони неодиму знаходяться в оточенні восьми атомів кисню бідентатно координованих хелатуючих фрагментів $C(O)NP(O)$. Поліедри являють собою викривлені квадратні антипризми.
- Іон натрію знаходиться в порожнині між двома іонами неодиму і зв'язаний з вісьмома карбонільними атомами оксисену, координованими містковим способом. Таке положення іону натрію дозволяє зробити припущення, що останній відіграє роль темплату в ході утворення даного комплексу з вихідних речовин.

1. O. Costisor and W. Linert // *Reviews in Inorganic Chemistry*. – 2011, 25(1). – P. 13-54.
2. A.P. Bassett, S.W. Magennis, P.B. Glover et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004, 126. – P. 9413-9424.
3. J. Yuan, S. Sueda, R. Somazawa et al. // *Chem. Lett.* – 2003, 32. – P. 492-493.
4. H.-F. Li, P.-F. Yan, P. Chen et al. // *Dalton Trans.* – 2012, 41. – P. 900.
5. J.-C. G. Bünzli and C. Piguet // *Chem. Soc. Rev.* – 2005, 34. – P. 1048-1077.
6. V.A. Trush, K.E. Gubina, Ya.O. Gumeniuk et al. // *Acta Cryst.* – 2012, E68. – P. o1127.

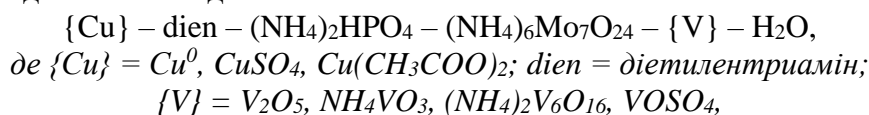
СИНТЕЗ Cu-ВМІСНИХ СПОЛУК ЗІ ЗМІШАНОМЕТАЛІЧНИМИ Mo/V ПОЛІОКСОАНІОНАМИ

Заремба О.Т., Бувайло Г.І., Маханькова В.Г., Кокозей В.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; zarembaorysya@gmail.com

Поліоксометалати (ПОМ) – це унікальний клас металоксидних кластерів, які привертають значну увагу завдяки своїй структурній різноманітності та широкому застосуванню: кислотно-основний каталіз (наприклад, реакції гідратації алкенів, естерифікації, алкілювання), фотохімія, магнетохімія, медицина. Введення ванадію до складу поліоксоаніона сприяє реакційній здатності сполук у окисно-відновних процесах. До того ж, при заміщенні кожного з атомів Мо на V заряд ПОМ збільшується, що веде до підвищення його координаційної ємності.

Для одержання сполук на основі змішанометалічних Mo/V поліоксоаніонів було запропоновано використати метод окисного розчинення металу, а також проведено порівняння одержаних сполук зі зразками, одержаними в умовах «сольового» методу. Додатково вивчено вплив як джерела міді, так і ванадію на склад продуктів реакції. Для цього була досліджена взаємодія в системі:



з якої виділено гетерометалічні сполуки зі змішанометалічним аніоном Кеггіна $[PMo_{12-x}V_xO_{40}]^{n-}$ (рис.1), структурний тип якого вперше описаний Кеггіном у 1933 р. Особливістю поліоксоаніонів є те, що їх структурні типи можна розрізнити за допомогою ІЧ спектроскопії. Спектри продуктів взаємодії дозволяють не тільки встановити тип ПОМ, але й у випадку аніона Кеггіна довести заміщення Мо на V. Рентгеноструктурний аналіз підтверджує висновки, зроблені з результатів аналізу ІЧ спектрів.

При виключенні джерела фосфору з реакційної суміші було одержано сполуку з іншим типом поліоксоаніона, а саме $[V_2Mo_6O_{26}]^{6-}$, будова якого наведена на рис.2. Він є ізоструктурним як до $[\alpha-Mo_8O_{26}]^{4-}$, так і до $[As_2Mo_6O_{26}]^{6-}$, будова якого вперше була встановлена Петерсоном у 1974 р.

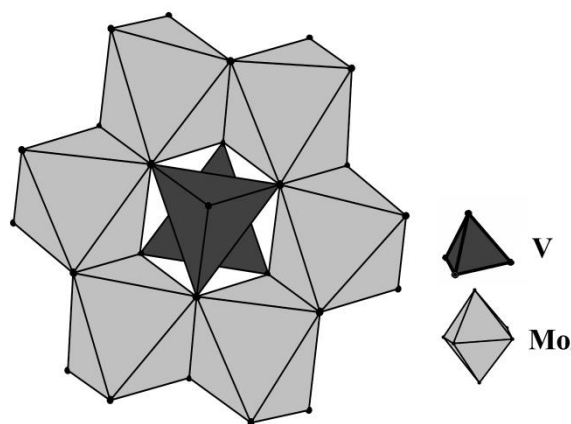
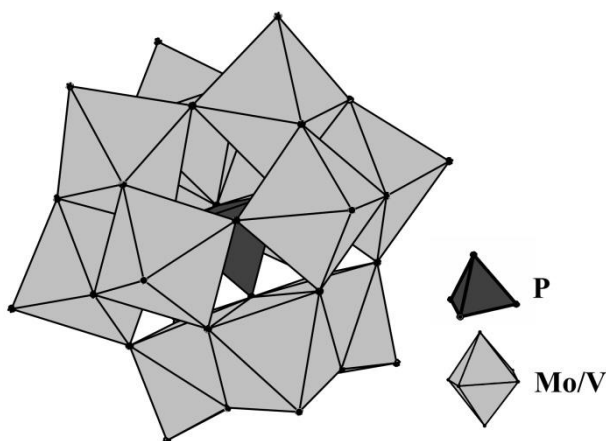


Рис.1. Будова поліоксоаніона $[PMo_{12-x}V_xO_{40}]^{n-}$. Рис.2. Будова поліоксоаніона $[V_2Mo_6O_{26}]^{6-}$.

ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ ЛИГАНДАХ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu^{3+} , Tb^{3+} И Gd^{3+}

Кандель А.В.^{1,2}, Михалева Е.А.², Павлищук В.В.²

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
01601, Киев, ул. Владимирская, 64/13; alina.kandel@mail.ru

² Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины,
03680, Киев, просп. Науки, 31

Интерес к координационным соединениям лантаноидов (Ln^{3+}) вызван их уникальными люминесцентными характеристиками, в частности, наличием узких полос в спектрах эмиссии, положение которых не зависит от координационного окружения центрального атома, что обеспечивает высокую воспроизводимость и чистоту излучаемого света. Данные особенности обуславливают широкое применение комплексов лантаноидов при создании материалов для люминесцентных экранов, лазеров, маркеров для биологических объектов, химических сенсоров [1]. Однако, малая интенсивность излучения ограничивает их практическое использование. Поэтому на сегодняшний день актуальной задачей физико-неорганической химии является разработка методов управления люминесцентными характеристиками комплексов Ln^{3+} . Распространенный способ повышения квантовых выходов (КВ) эмиссии – использование «эффекта антенны».

Целью данной работы было выяснение влияния ароматических заместителей в ацетилацетонатных лигандах на люминесцентные свойства соединений Ln^{3+} с ними. Объектами работы выбраны моноядерные комплексы Eu^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+} с ацетилацетонатными лигандами состава Tr_2LnL ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$; $\text{Tr}^- =$ трис(пиразолил)борат-анион; $\text{L}^- = \text{Phacac}^-, \text{Naphacac}^-, \text{Phenacac}^-, \text{Antracac}^-$) (рис. 1). Состав комплексов определен методами СНН-анализа, масс-спектрометрии и рентгено-структурного анализа (РСТА). По результатам РСТА Ln^{3+} находится в 8-координационном окружении из двух атомов кислорода и шести атомов азота, которые формируют квадратную антипризму.

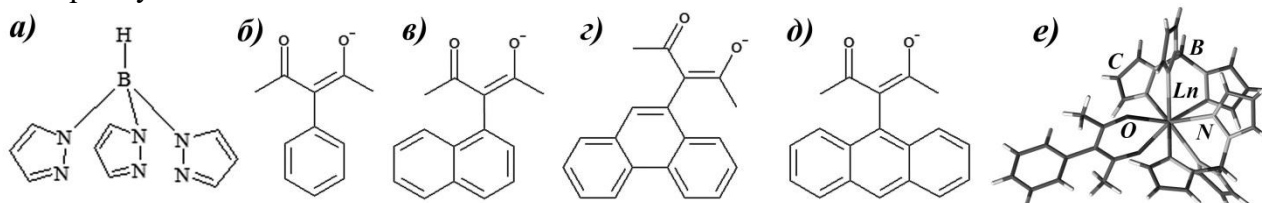


Рис. 1. Формулы лигандов: а) Tr^- , б) Phacac^- , в) Naphacac^- , г) Phenacac^- , д) Antracac^- ; е) строение комплекса $\text{Tr}_2\text{LnPhacac}$.

Показано, что в спектрах люминесценции комплексов $\text{Tr}_2\text{TbPhacac}$ и $\text{Tr}_2\text{TbNaphacac}$, а также $\text{Tr}_2\text{EuNaphacac}$ и $\text{Tr}_2\text{EuPhenacac}$ проявляется металл-центрированная эмиссия с КВ до 74% для соединений Tb^{3+} . В отличие от этих соединений, в спектрах люминесценции комплексов $\text{Tr}_2\text{TbPhenacac}$ и $\text{Tr}_2\text{TbAntracac}$, а также $\text{Tr}_2\text{EuAntracac}$ наблюдается излучение лиганда. Такое изменение природы эмиссии с металл-центрированной на лиганд-центрированную объясняется понижением энергии триплетного уровня ацетилацетонатных анионов в ряду $\text{Phacac}^- > \text{Naphacac}^- > \text{Phenacac}^- > \text{Antracac}^-$, что сопровождается изменением направления переноса энергии с $\text{L} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ на $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{L}$.

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З 2-МЕТОКСИ-6-((МЕТИЛІМІНО)МЕТИЛ)ФЕНОЛОМ

Касьянова К.В., Васильєва О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Моно- та гетерометалічні комплекси Fe, Co, Cu, Zn та Cd з основою Шиффа 2-метокси-6-((метиліміно)метил)фенолом, HL, було досліджено методами ІЧ, ЯМР, ЕПР, мас-, електронної та фотолюмінесцентної спектроскопії.

Подвоєння піків ліганду в ІЧ спектрі комплексу Cu_2L_4 може свідчити про наявність двох нерівноцінних молекул основи Шиффа в оточенні Cu(II) . Домінуючий пік в спектрах комплексів $[\text{Cu}_2\text{ZnCl}_2(\text{L})_2(o\text{-van})(\text{OAc})]$ та $[\text{CuCdCl}(\text{OAc})\text{L}(o\text{-van})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ належить $\nu(\text{C}=\text{O})$ ортованіліну ($o\text{-vanH}$), джерелом якого є вихідний HL.

Наявність трьох нерівноцінних лігандів в оточенні Co(III) за даними ЯМР спектрів $\text{CoL}_3\cdot\text{DMF}$, $[\text{CoZnCl}_2\text{L}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ та $[\text{CoCdCl}_2\text{L}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ підтвердило існування октаедричного *mer*-ізомеру металу в розчині DMSO (Рис. 1).

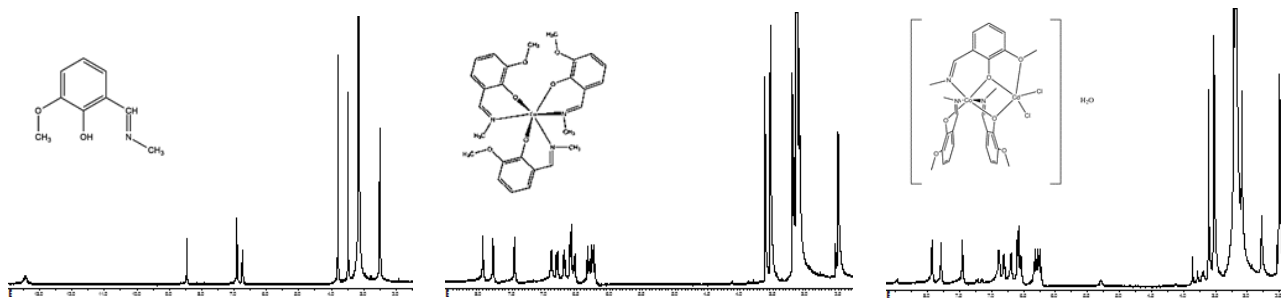


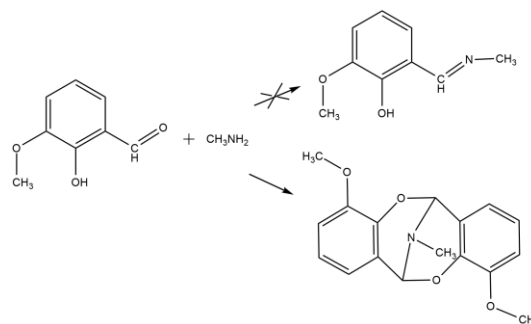
Рис 1. ЯМР спектри (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) HL, $\text{CoL}_3\cdot\text{DMF}$ та $[\text{CoCdCl}_2\text{L}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Аналіз спектрів фотолюмінесценції твердих зразків HL, монOMETалічних комплексів $\text{CoL}_3\cdot\text{DMF}$ та $\text{CdCl}_2(\text{HL})_2$, а також гетерометалічного $[\text{CoCdCl}_2\text{L}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показав, що Cd(II) підсилює люмінесценцію ліганду, не змінюючи положення максимуму випромінювання, а Co(III) – пригнічує. Аналогічно, зменшення люмінесценції спостерігається у випадку $[\text{CoCdCl}_2\text{L}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тобто кобальтове ядро виконує домінуючу роль та нівелює вплив кадмію.

Мас-спектроскопічні дослідження $\text{CoL}_3\cdot\text{DMF}$, $[\text{CoZnCl}_2\text{L}_3]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ і $[\text{CoCdCl}_2\text{L}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ацетонітрильних розчинах показали існування моно- і гетерометалічних ядер, а також виявили наявність помітних процесів агрегації. Формування нових поліядерних часточок більш виражене у випадку гетерометалічних сполук. Також зафіксовано руйнування ліганду з утворенням вихідних ортованіліну та метиламіну.

Електронні спектри розчинів $\text{Fe}(o\text{-van})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(o\text{-van})_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, та $\text{FeL}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в CH_3CN відрізняються формою та положеннями максимумів поглинання. Дослідження методом ЕПР спектроскопії підтвердило суттєві відмінності електронної будови Fe(III) в цих комплексах.

При спробі одержання комплексу цинку з HL відбулася самоконденсація ліганду з утворенням заміщеного дибензоіміно[1,5]діоксину: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) 6,89–6,79, m (6H, benzene rings); 5,69, s (2H, dioxocin ring); 3,71, s (6H, OCH_3); 2,51, s (3H, NCH_3).



СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $\text{KBaNb}_6\text{VO}_{19}$ та $\text{K}_9\text{CeNb}_{24}\text{V}_4\text{O}_{76}$

Колісник О.В., Бабарик А.А., Слободяник М.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kolesnik.olia1@gmail.com

Гетерогенний фотокаталіз процесів розкладу органічних забруднювачів та токсичних матеріалів (зокрема барвників, що використовуються в текстильній промисловості), конверсії води для синтезу водню як альтернативного виду палива є перспективними областями застосування сполук зі структурою тетрагональних вольфрамів бронз (ТВБ). На сьогодні основний масив фотокаталізаторів працюють в області ультрафіолетового випромінювання ($\lambda < 400$ нм), що є енергозатратним. Питання про створення нових ефективних фотокаталізаторів є актуальним.

Оксидні матеріали відрізняються структурною різноманітністю, що дозволяє здійснювати «інженерію ширини забороненої зони». Серед оксидних напівпровідникових фотокаталізаторів сполуки на основі ніобію і ванадію з різними типами кристалічних ґраток володіють високими показниками перетворення енергії випромінювання видимого та ультрафіолетового діапазонів ($\text{K}_3\text{Nb}_3\text{V}_2\text{O}_{12}$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, ZnNb_2O_6 , AgNbO_3 , BiVO_4 , Ag_3VO_4 , $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$).

Дана робота присвячена синтезу та дослідженню сполук $\text{KBaNb}_6\text{VO}_{19}$ (далі KBNbV) та $\text{K}_9\text{CeNb}_{24}\text{V}_4\text{O}_{76}$ (далі KCNV) з шаруватою будовою. Сполуки отримані методом твердофазної взаємодії стехіометричної кількості вихідних компонентів. За даними рентгенофазового аналізу в обох системах зафіксована єдина деформована фаза $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ (просторова група $\text{P4}/\text{mbm}$), яка відноситься до структурного типу псевдо – ТВБ, складається з триад октаєдрів NbO_6 , що формують тригональні порожнини, в яких розміщені атоми Nb(V) , а також тетрагональних та пентагональних порожнин, в яких розміщені катіони K^+ (частково заміщені на Ba^{2+} або Ce^{3+}). Сильновикривлена структура перешкоджає рекомбінації електрон – діркових пар. Така ж фаза присутня як домішкова при синтезі сполуки $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{VO}_{19}$ (просторова група P-62m).

За результатами ІЧ спектроскопії ідентифікована наявність фази типу KV_6O_{15} моноклінної сингонії, що добре узгоджується з літературними даними фазових рівноваг в системі $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{KVO}_3$. Встановлена присутність визначених функціональних груп на різних стадіях спікання вихідної шихти.

Оптичні властивості досліджувалися спектроскопією дифузного відбиття, порогова довжина хвиль поглинання становила 531нм (для KBNbV) і 582нм (для KCNV), ширина забороненої зони обох сполук $< 3,0$ еВ (2,335еВ і 2,130 еВ відповідно), що є характерним для сполук, здатних до ефективної конверсії сонячного випромінювання.

Отримані результати в подальшому можуть бути використані для ціленаправленого впливу на ширину забороненої зони сполук зі структурним типом ТВБ шляхом варіювання присутності в порожнинах атомів лужних та лужноземельних металів, здатних до ізоморфного заміщення.

ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА ОРГАНО-КОМПОЗИЦІЙНИХ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Константинов О.Ю.

НТУУ «Київський політехнічний інститут КПІ ім. Ігоря Сікорського»
03056, Київ, просп. Перемоги, 37

Відходи металургійного виробництва розглядаються як перспективна сировинна база технології композиційних органо-неорганічних матеріалів. Родовища металевих руд-залізних, марганцевих та інших - мають неабияке значення для металургії. Останні складаються з рудних і нерудних (пуста порода) мінералів. Характерні мінерали для залізних руд: магнетит (FeFe_2O_4), гематит (Fe_2O_3), гетит (HFeO_2), сидерит (FeCO_3). До нерудних мінералів відносяться: кварц (SiO_2), кальцит (CaCO_3), вапняки (в основному CaCO_3), містять мас.% 5 SiO_2 , 9 MgO), які зі збільшенням вмісту магнею переходять у доломити ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)$, близько 13), барит, або важкий шпат (65 BaO), польові шпати (в першу чергу алюмосилікати), гіпс (CaSO_4) та інші. Цілком очевидно, що нерудні матеріали можуть складати сировинну базу виробництва цементу. Тому при металургійній переробці рудних і нерудних мінералів в ході гравітометричної сепарації металів і шлаків створюються близькі умови до модифікування технології неорганічних в'язучих, причому участь ферумних і карбонових сполук вносить в ній певну специфіку. Майже 70% витрат на виробництво портландцементу припадає на енергетичний сектор, тому використання шлаку – це часткове зменшення навантаження на енергетику, екологічний внесок зменшення частки відходів у промисловості, збільшення рентабельності у підприємницькій діяльності, що робить її конкурентною, збільшує кількість робочих місць і підвищує енергетичну і економічну ефективність.

В даній роботі розглядається особливості утворення шлаколузних в'язучих при активації лужними сполуками, характеристика яких цілком відповідає багатьом технологічним стандартам у виробництві бетону та виробів з нього. Залежність міцності в'язучого і фізико-хімічних характеристик бетонних виробів від складу шлаколузного компоненту виявляється такою, як при використанні сумішей з найвищими марками портландцементів. Склади композитів розраховані з урахуванням гранулометричного складу заповнювача, його кількісного відношення до співвідношення шлак – затворювач. З метою економії енергетичних витрат на створення композиту, шлак використовується у вигляді суспензії, тобто технологічна лінія виробництва містить кульовий млин періодичної або неперервної дії. Диспергування здійснюється у водяному середовищі. В результаті отримані складові шлаку з частково гідратованими основними оксидами. Використання суспензії дає консистенцію композиту необхідної якості та призводить до більш активного протікання процесів твердіння.

Виявлено, що зміни кислотно-лужного середовища у шлакових композиціях можуть призводити до втрати в'язучих властивостей, а в подальшому – погіршення стандартів марки та класу бетону. Але дотримання визначених співвідношень оксидів одно-, дво- та тривалентних металів та силіцію $\text{Me}_2\text{O}:\text{MeO}:\text{Me}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:(2-4):1:(2-4)$ дає можливість стабілізувати вихідні показники в'язучих. Позитивні результати характеристик міцності отриманих фігурних елементів свідчать про перспективи хімічного модифікування шлакових композицій. Розроблений алгоритм дослідження дозволить оцінити рівень змін у складі сировини для виплавки чавуну, що впливає як на хімічний склад шлаку та його фізико-хімічні характеристики, так і на властивості виробів органо-неорганічних композиційних матеріалів. Аналітично-практичний підбір активаторів для шлаку дає можливість підібрати економічно обґрунтовані композиції шлаколузного в'язучого для використання у підприємницькій діяльності. Таким чином, запропонований процес є привабливим для здійснення економіки сталого розвитку.

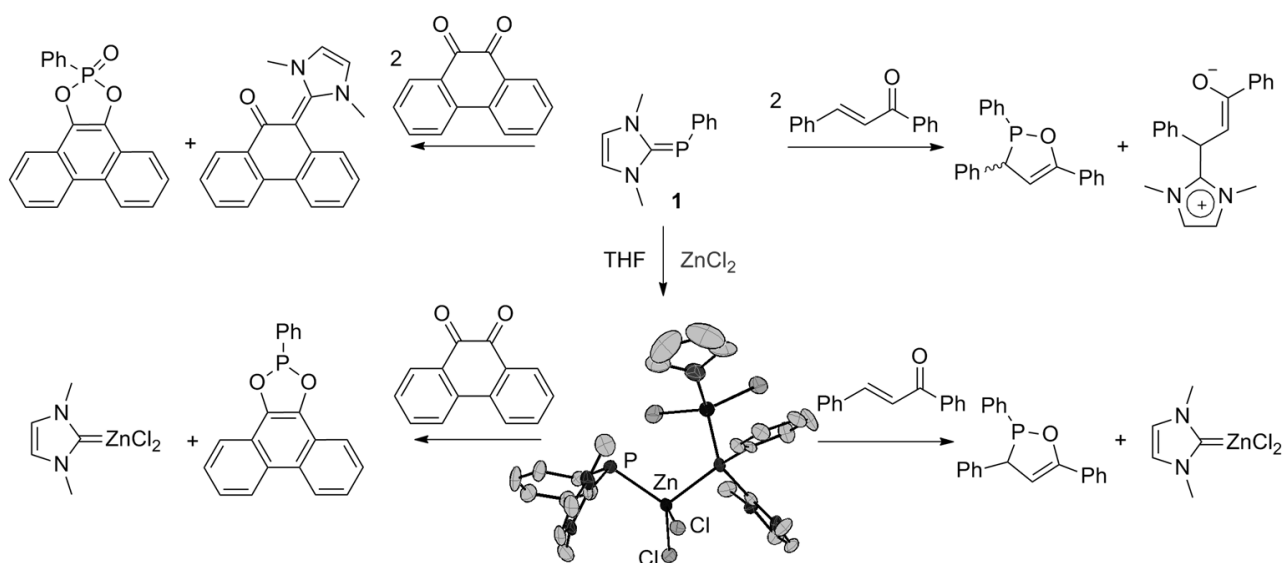
UNPRECEDENTED PHENYLPHOSPHINIDENE TRANSFER REACTIONS FROM CARBENE-PHOSPHINIDENE ADDUCTS

Krachko T., Slootweg J. C.

Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam
1090 GD Amsterdam, Science Park 904, PO Box 94157; t.krachko@uva.nl

Phosphinidenes are convenient precursors for the synthesis of great variety of organophosphorus compounds [1]. Most of the reported phosphinidene sources, such as phosphanorbornadiene or (benzo)phosphepine complexes, characterize poor atom economy and use of transition metal complexes to stabilize the low coordinate phosphorus species [2]. Therefore, there is still the need for easily accessible phosphinidene transfer reagents, which allow an access to uncomplexed P-products.

Although carbene adducts of phenylphosphinidene (NHC=PPh) [3] have been known for more than a decade and studied in detail computationally, there are no examples that describe the transfer of the phenylphosphinidene fragment from any of the carbene-phosphinidene adducts. Herein, we present the reactivity of $^{\text{Me}}\text{NHC}=\text{PPh}$ (1) toward organic electrophiles that results in phenylphosphinidene transfer reactions. We also show that the reactions can be tuned by the employment of ZnCl_2 (Scheme 1). In addition, the reaction pathway of these phosphinidene transfer reactions is proposed based on DFT calculations as well as the determination of crystal structures of intermediates and products.



Scheme 1. Phosphinidene transfer reactions from $^{\text{Me}}\text{NHC}=\text{PPh}$.

1. C. Slootweg, K. Lammertsma // *Science of Synthesis*. - 2009, 42. - P. 15-36.
2. F. Mathey, N. Huy, A. Marinetti // *Helv. Chim. Acta*. - 2001, 84(10). - P. 2938-2957.
3. A. Arduengo, J.C. Calabrese, A.H. Cowley, H.V.R. Dias, J.R. Goerlich, W.J. Marshall, B. Riegel // *Inorg. Chem.* - 1997, 36(10). - P. 2151-2158.

ШЛЯХИ ЗВ'ЯЗУВАННЯ СТРОНЦЮ У СТІЙКІ ФОСФАТНІ МАТРИЦІ

Лях А.Ю., Струтинська Н.Ю., Лівіцька О.В., Слободяник М.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; anyalyakh96@gmail.com

На сьогодні надзвичайно гостро постає питання утилізації та захоронення радіоактивних відходів. Одним із підходів щодо вирішення якого є включення радіоактивних елементів в особливо стійкі матричні матеріали, серед яких розглядають склоподібні (алюмосилікатні та фосфатні стекла), а також кристалічні матриці (складні фосфати, титанати, цирконати та ін). В даному аспекті перспективними також вважаються складні фосфати апатитового та вітлокітового структурних типів. Гнучкість їх каркасів щодо реалізації заміщень атомів в катіонній та аніонній підгратках в поєднанні з високою хімічною та радіаційною стійкістю зумовлюють проведення досліджень по оптимізації умов їх формування з використанням різних підходів. На шляху пошуку способів утилізації радіоактивного стронцію (^{90}Sr) досліджено особливості формування складних стронцій фосфатів із застосуванням різних підходів щодо їх синтезу: співосадження з водних розчинів та синтез у сольових розплавах.

Дослідження формування стронцій фосфатів в розплавах нітратів лужних металів показало, що фазовий склад одержаних продуктів залежить від природи лужного металу: у випадку калійвмісної системи одержано монофазний ортофосфат стронцію апатитового типу (гексагональна сингонія, пр. гр. $R\bar{6}_3/m$, параметри комірки: $a=9,767 \text{ \AA}$; $c = 7,289 \text{ \AA}$), а для натрійвмісного розплаву характерним є формування його у суміші з $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (тригональна сингонія, пр.гр. $R\bar{3}m$: $a = 5,39 \text{ \AA}$; $c = 19,785 \text{ \AA}$).

Осадження стронцій фосфатів досліджено у водних розчинах систем $M^I\text{-Sr}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}$ ($M^I - \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) у відсутності карбонат-йонів або ж за мольного значення $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1,0$ при фіксованому значенні $\text{Sr}^{2+}/\text{PO}_4^{3-} = 1,67$. Одержані аморфні осади прожарювали при 700°C та аналізували. Результати порошкової рентгенографії вказують, що склад синтезованих фаз суттєво залежить від природи M^I та співвідношень компонентів у вихідному розчині. При цьому встановлено, що присутність у вихідному розчині йонів калію та карбонату сприяє осажденню стронцію у формі монофазного ортофосфату апатитового типу. Останній утворюється у формі видовжених частинок розмірів 200-300 нм (Рис. 1).

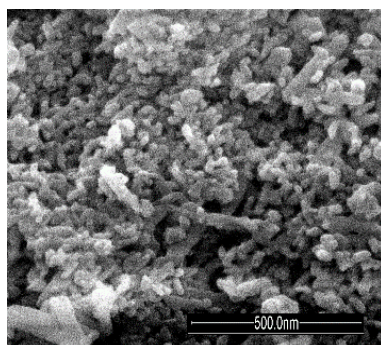


Рис. 1. Мікрофотографія частинок стронцій фосфату синтезованого у водному розчині системи $\text{K}^+\text{-Sr}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}$ та нагрітого при 700°C .

Синтезовані фосфати та відповідні відпалені при 700°C зразки досліджені методами: порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії. Таким чином, із застосуванням методів співосадження у водних розчинах та взаємодії у нітратному розплаві показано можливості зв'язування йонів стронцію у стійкі фосфатні матриці, у тому числі і апатитового типу. Оптимізовані умови їх формування можуть бути використані при розробці підходів щодо утилізації радіоактивного стронцію.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНИХ ОРТОФOSФАТІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ ТА КОБАЛЬТУ

Марченко О.В.¹, Затовський І.В.², Струтинська Н.Ю.¹, Слободяник М.С.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; marchenkosasha@i.ua

² Коледж фізики, Цзилінський університет, КНР,
130012 Чанчунь, вул. Цзяньзін, 2699

Широкі можливості застосування подвійних фосфатів лужних металів та кобальту ($M^1\text{CoPO}_4$, $M^2_2\text{CoP}_2\text{O}_7$) в якості електродних матеріалів у літій-іонних та натрій-іонних батареях, ефективних каталізаторів розкладу води, сенсорів, пігментів зумовлюють проведення досліджень по пошуку шляхів впливу на їх властивості. Серед них є оптимізація умов їх синтезу в заданій формі (кераміки чи наночастинки) або одержання твердих розчинів.

В наведеній роботі розглянуто результати дослідження формування твердих розчинів загального складу $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoPO}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ та 1.0) з використанням розплавного методу та впливу часткового заміщення атомів натрію атомами літію на їх провідні властивості.

Згідно даних порошкової рентгенографії встановлено, що у випадку плавлення стехіометричної суміші складу $\text{NaPO}_3 : \text{CoO} = 1:1$ формується дві модифікації NaCoPO_4 : низькотемпературна (α , що кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр. $Pnma$) та високотемпературна (β - гексагональна сингонія, пр. гр. $P6_5$). При подальшому відпалі зразку при температурі 600°C реалізується фазовий перехід $\beta\text{-NaCoPO}_4 \rightarrow \alpha\text{-NaCoPO}_4$ і формується монофазна орторомбічна модифікація. У випадку фосфату LiCoPO_4 одержано лише одну його форму, що належить до орторомбічної сингонії, пр. гр. $Pnmb$, а подальше нагрівання при 600°C призводить лише до підвищення ступеня його кристалічності.

У випадку плавлення сумішей $(\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5:2\text{CoO})\text{-}(\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5:2\text{CoO})$ взятих у мольних співвідношеннях $0.25:0.75$; $0.5:0.5$ та $0.75:0.25$ одержано композитні матеріали на основі двох типів кристалічних фаз, а саме орторомбічного NaCoPO_4 та LiCoPO_4 . При цьому формування твердих розчинів типу $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{CoPO}_4$ не відбувається. Приклад мікрофотографії отриманих зразків наведено на рис. 1.

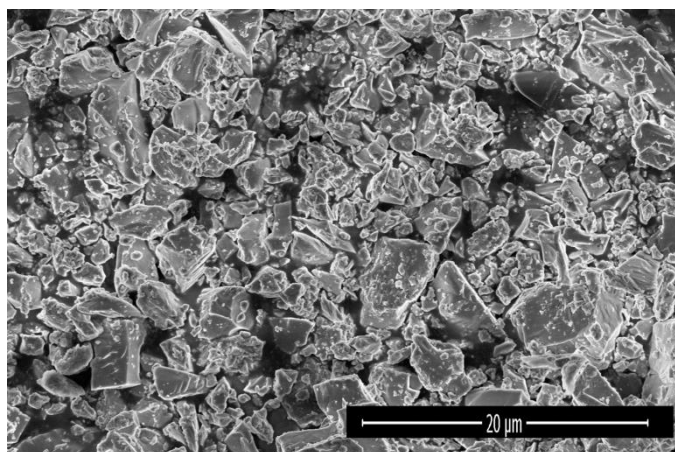


Рис. 1. Мікрофотографія NaCoPO_4 , відпаленого при 600°C .

Синтезовані сполуки та композити на їх основі досліджено методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, ТГ-ДТА, а для ряду зразків проведено електрохімічні випробування.

СИСТЕМА NiS – Tb₂S₃ – SnS₂ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Мельничук Х.О.¹, Марчук О.В.¹, Олексею І.Д.¹, Гулай Л.Д.²

¹ Кафедра неорганічної та фізичної хімії,

² Кафедра екології та охорони навколишнього середовища,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025, Луцьк, пр. Воли 13; Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Одним із шляхів пошуку нових речовин із напівпровідниковими властивостями є вивчення взаємодії між компонентами складних халькогенідних систем. До таких систем відносяться системи типу DX – R₂X₃ – C^{IV}X₂ (D – d-елементи; R – РЗМ; C^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se), у яких існує висока ймовірність утворення тетрарних сполук.

Вихідну шихту для досліджень, масою 0,8 г, готували сплавленням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованих до залишкового тиску 10⁻² Па кварцевих ампулах. Синтез сплавів досліджуваної системи проводили в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Для встановлення рівноважного стану синтезованих сплавів проводили гомогенізуючий відпал за температури 770 К тривалістю 500 годин. Після закінчення відпалу проводили гартування сплавів у воду кімнатної температури (293 К).

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були зняті на дифрактометрі ДРОН 4-13 у межах 2Θ = 10 - 80° (CuK_α-випромінювання, крок сканування – 0,05°, експозиція у кожній точці – 5 с). Обробку масиву даних здійснювали за допомогою пакету програм CSD [1]. Структуру тетрарної сполуки вивчали за дифрактограмою, яка була знята в межах 2Θ = 10 - 100° (крок сканування – 0,02°, експозиція у кожній точці – 20 с).

Проведені дослідження дали змогу побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи NiS – Tb₂S₃ – SnS₂ за температури 770 К (рис. 1). У цій системі за температури відпалу сплавів (770 К) нами вперше встановлено існування нової тетрарної сполуки Tb₃Ni_{0.5}SnS₇, яка кристалізується у гексагональній сингонії (СТ La₃Mn_{0.5}SiS₇ [2]) з параметрами елементарної комірки $a = 0,96432(2)$ нм, $c = 0,61867(2)$ нм, $V = 0,49823(4)$ нм³, $R_I = 0,0669$, (ПГ P6₃).

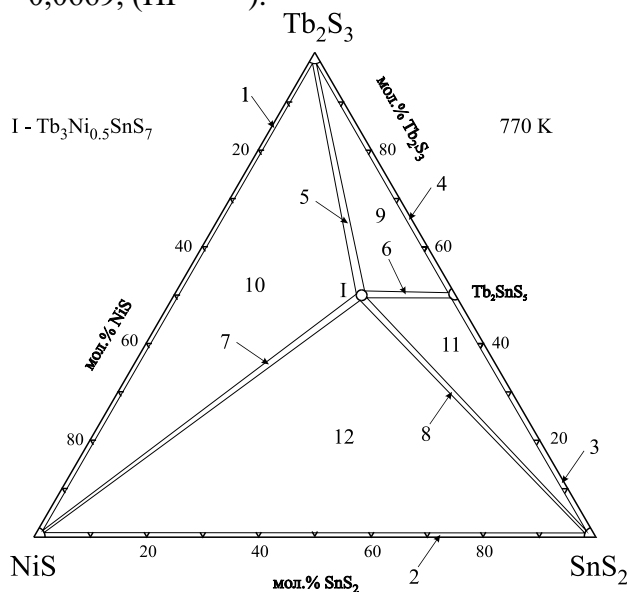


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи NiS – Tb₂S₃ – SnS₂ за температури 770 К:
1 – NiS + Tb₂S₃, 2 – NiS + SnS₂, 3 – SnS₂ + Tb₂SnS₅, 4 – Tb₂S₃ + Tb₂SnS₅, 5 – Tb₂S₃ + Tb₃Ni_{0.5}SnS₇, 6 – Tb₂SnS₅ + Tb₃Ni_{0.5}SnS₇, 7 – NiS + Tb₃Ni_{0.5}SnS₇, 8 – SnS₂ + Tb₃Ni_{0.5}SnS₇, 9 – Tb₂S₃ + Tb₂SnS₅ + Tb₃Ni_{0.5}SnS₇, 10 – NiS + Tb₂S₃ + Tb₃Ni_{0.5}SnS₇, 11 – SnS₂ + Tb₂SnS₅ + Tb₃Ni_{0.5}SnS₇, 12 – NiS + SnS₂ + Tb₃Ni_{0.5}SnS₇.

1. L. Akselrud, Y. Grin // *J. Appl. Cryst.* – 2014, 47. – P. 803-805.

2. G. Collin, P. Laruelle // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques.* – 1970, 270. – P.410-412.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА ТА АНТИСТРУКТУРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МАГНІЙ-ЦИНКОВИХ ФЕРИТІВ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ АВТОГОРІННЯ

Мислін М.В., Татарчук Т.Р.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; marjanysik@gmail.com

Магнітні матеріали на основі феритів, які мають структуру шпінелі широко використовуються завдяки їх магнітним властивостям і високій термічній та хімічній стабільності. Ферити мають дуже цікаві структурні, магнітні, електричні та діелектричні властивості, які залежать від різних факторів, зокрема, від способу отримання та заміщення катіонів. А сьогодні *актуальним завданням* залишається пошук оптимальних методів гомогенізації, які дозволять суттєво знизити температуру спікання та одержати зразки з великою питомою поверхнею та невеликим розміром кристалітів. Золь-гель метод є поширеним методом отримання наноматеріалів. Золь-гель-процес часто використовують для отримання пористих матеріалів, які використовують як сорбенти, каталізатори чи як носії каталізаторів, зокрема шпінельної структури. А сам метод дає можливість контролювати розмір частинок і структуру пор матеріалів на різних стадіях синтезу.

В даній роботі синтезовано магній-цинкові ферити складу $Zn_{(1-x)}Mg_xFe_2O_4$ (де x змінюється від 0 до 1,0 з кроком 0,2) методом автогоріння з використанням суміші сечовини та аланіну як палива. Синтез шпінельних феритів проводили із вихідних речовин: цинк ацетату, магній нітрату та ферум (III) нітрату. Підбір палива є дуже важливою частиною роботи, оскільки паливо впливає на характер горіння гелю та температуру полум'я, що, в свою чергу, впливає на властивості кінцевого продукту. Кількість палива розраховували за кисневим балансом ($\phi = 0$) враховуючи заряди вихідних солей.

Отримані зразки охарактеризовано X-променевим аналізом, який підтвердив однофазну структуру зразків. Кристалічна структура – кубічна шпінель зі складом, що відповідає зазначеному складу зразка: просторова група $Fd-3m$, символ Пірсона $cF56$, $Z = 8$. Методом Рітвельда уточнено структуру твердих розчинів та встановлено розподіл катіонів за тетраедричною та октаедричною підгратками. Параметр комірки змінюється в межах від 8,377 до 8,435 нм. Розраховано радіуси тетраедричних та октаедричних порожнин, відхилення від теоретичного значення параметра комірки a_{th} , а також ступінь оберненості шпінелей, який показує вміст Fe^{3+} в А-підгратці. Розраховано структурні параметри: аніонний параметр (u), відхилення (δ) аніонного параметру від ідеального, об'єм (V) елементарної комірки, X-променеву густину (ρ_{XRD}), міжатомні відстані: $Me_A - O$, $Me_A - Me_A$, $Me_B - O$, $Me_B - Me_B$ та $Me_A - Me_B$. За методом Шеррера розраховано розмір областей когерентного розсіювання.

Для отриманих твердих розчинів було проведено енергодисперсійний аналіз, результати якого (ат.% та мас.%) підтвердили, що склад зразків відповідає очікуваним результатам. Морфологічні властивості досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії, яка підтвердила дендритну структуру синтезованих феритів. Вперше запропоновано антиструктурну модель для пояснення на поверхні шпінельних магній-цинкових феритів природи активних центрів, які відіграють значну роль в адсорбційних, каталітичних та фотокаталітичних процесах.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСІВ Pd (II) З ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИМИ N-АЛКІЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Огороднік Ю.М., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; yulia_ohorodnik@mail.ru

Актуальність дослідження координаційних сполук Pd (II) зумовлена можливістю їх використання в якості менш токсичних аналогів цисплатини, люмінесцентних міток та каталізаторів утворення С-С зв'язку.

Координаційним сполукам Pd(II), що містять 1,2,4-триазольний фрагмент посвячено багато статей, але більшість описаних комплексів синтезовані на основі лігандів які не містять груп здатних брати участь в хімічних перетвореннях в м'яких умовах. Різноманітність способів координації триазолів, обумовлена присутністю трьох атомів нітрогену в п'ятичленному циклі, а також можливістю введення в цикл замісників різної природи. Це робить можливим отримання комплексів з різною будовою та властивостями. Так комплекси 3-(2-піридил)-N-алкіл-1,2,4-триазолів мають високу стабільність через взаємну комбінацію σ -донорних і π -акцепторних властивостей. Отже, синтез координаційних сполук металів з функціоналізованими похідними N-алкіл-1,2,4-триазолу є перспективним напрямком розвитку координаційної хімії.

Раніше на основі 3,5-дизаміщених 1,2,4-триазолів було синтезовано сполуки складу Pd(HL)Cl₂, Pd₄(L)₄Cl₄ та PdL₂. Оскільки однією з умов прояву біологічної активності цисплатини є присутність рухливих лігандів (тобто Cl⁻) актуальним є отримання лігандних систем більш схильних до утворення координаційних сполук складу Pd(L)Cl₂. Тому нами було синтезовано ряд триазолів алкільованих по першому або другому атомам азоту та комплекси Pd(II) на їх основі (рис. 1). Наявність в отриманих сполуках функціональних груп дозволить проводити їх модифікацію шляхом нескладних хімічних перетворень з метою регулювання їх властивостей: гідрофільності, розчинності, кислотно-основних тощо. Отримані сполуки паладію були досліджені за допомогою ¹H-ЯМР-, ІЧ-спектроскопії, а також методом РСТА.

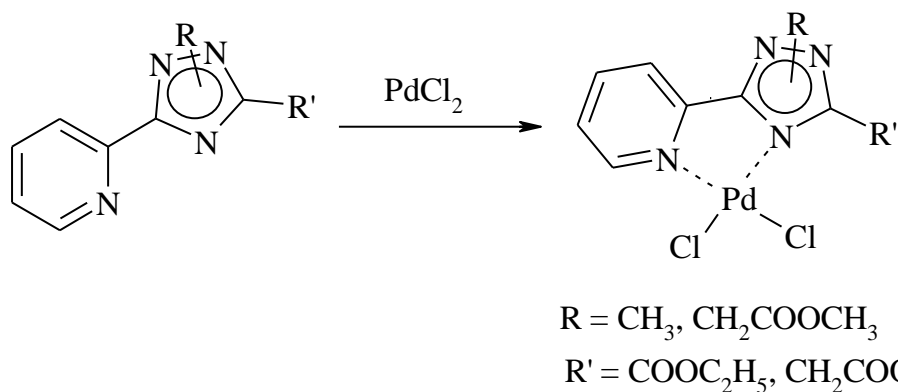


Рис. 1. Синтезовані лігандні системи та координаційні сполуки Pd (II) на їх основі.

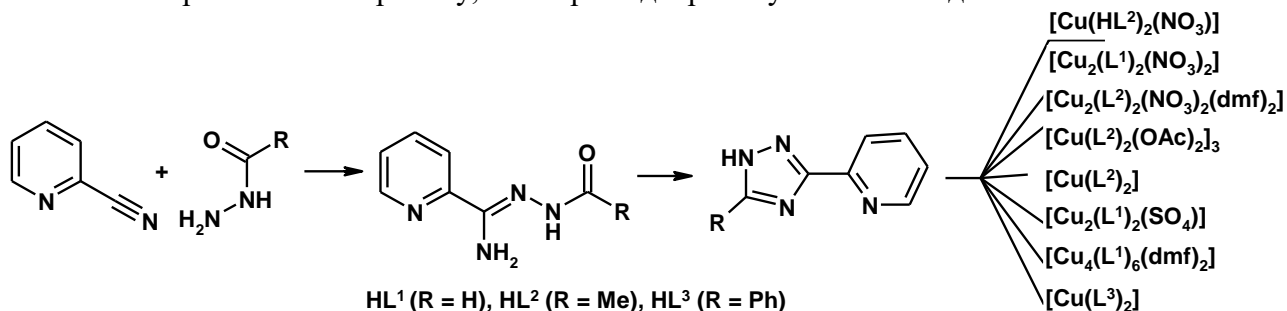
СИНТЕЗ ТА БУДОВА КОМПЛЕКСІВ МІДІ(II) НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 3-(2-ПІРИДИЛ)-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛУ З ДОДАТКОВИМИ ДОНОРНИМИ ЦЕНТРАМИ

Петренко Ю.П., Хоменко Д.М., Дорошук Р.О., Лампека Р.Д.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; iulya.petrenko13@yandex.ru

Похідні 1,2,4-триазолу проявляють різноманітну біологічну активність та знаходять застосування в медицині та агрохімії. Завдяки своїм структурним особливостям триазолу, що містять арильний замісник, здатні впливати на синтез та метаболізм нуклеїнових кислот. Такий характер взаємодії із ДНК та РНК покладено в основу дії багатьох антибіотиків. Сполуки міді, в свою чергу, також здатні реагувати з нуклеїновими кислотами. В більшості випадків реалізуються два види взаємодії – інтеркаляція та гідролітичне розщеплення фосфодіестерних зв'язків. Тому детальне вивчення характеру впливу координаційних сполук Cu^{2+} на ДНК та РНК є актуальним завданням не тільки з точки зору молекулярної біології, а й медичної хімії.

Нами було досліджено координаційні сполуки Cu^{2+} з 5-заміщеними 3-(2-піридил)-1,2,4-1H-триазолами. Було показано, що замісник в 5 положенні азолу значно впливає на структуру отриманих координаційних сполук. Так, із незаміщеним 3-(2-піридил)-1,2,4-1H-триазолом отримано ряд біядерних комплексів. Схильність до утворення поліядерних координаційних сполук можна пояснити мінімальними стеричними затрудненнями. Найбільш різноманітні за своєю структурою комплекси було отримано на основі HL^2 . В залежності від умов синтезу вдалось виділити як плоскоквadratні, так і октаедричні моноядерні комплекси, а також ряд біядерних структур. На основі HL^3 вдалось виділити в індивідуальному стані лише комплекс складу $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$, що може бути зумовлено значними стеричними затрудненнями, створені фенільним циклом, та висока, у порівнянні з $\text{HL}^{1,2}$, кислотність триазольного протону, яка сприяє депротонуванню ліганда.



ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТУ СТАБІЛІЗАЦІЇ ВИСОКОВАЛЕНТНИХ МІДІ (III), ЗАЛІЗА (IV) ТА МАНГАНУ (IV) У СКЛАДІ МАКРОЦИКЛІЧНИХ ТА КЛАТРОХЕЛАТНИХ КОМПЛЕКСІВ

Погребецький Д.Л., Криницька К.Ю., Плутенко М.А., Фрицький І.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, jameslspogr@ukr.net

Макроциклічні та макробіциклічні комплекси в ряді випадків можуть забезпечувати ефективну стабілізацію нетрадиційно високих або низьких ступенів окиснення перехідних металів. Клатрохелатні комплекси належать до особливого типу термодинамічно стійких та кінетично інертних металохелатів. Ці властивості, а також низька токсичність, унікальні редокс властивості та здатність формувати високовпорядковані молекулярні системи привертають увагу дослідників до клатрохелатів.

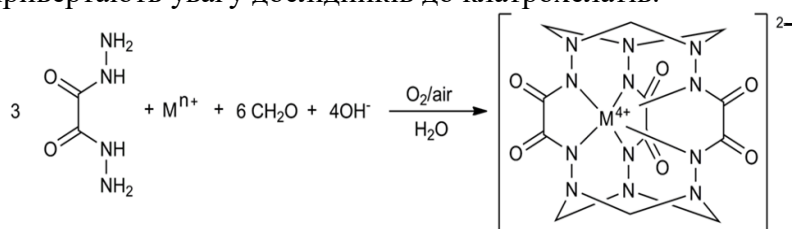


Схема 1. Синтез клатрохелатних комплексів заліза(IV) та мангану(IV), M = Fe, Mn

Методом темплатного синтезу було синтезовано гексагідрозидні комплекси заліза та мангану складу $Cat^+_2[M^{4+}(C_{12}N_{12}O_6H_{12})] \cdot xH_2O$, які були виділені як основні продукти темплатної конденсації оксалодигідрозиду та

формальдегіду на матрицях Fe^{3+} та Mn^{2+} , відповідно, у водному розчині за pH=10 у присутності кисню повітря (схема 1).

Також було отримано серію тетрагідрозидних комплексів міді(III) з використанням різних карбонільних сполук їх конденсацією з оксалодигідрозидом на матриці міді(II) (схема 2).

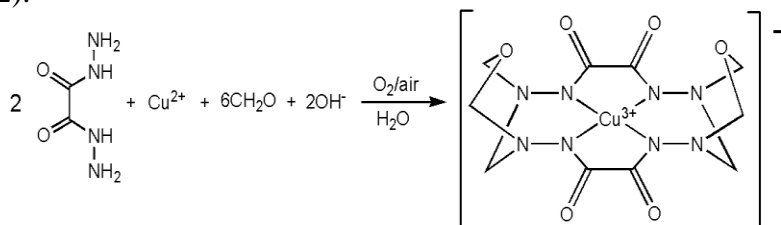


Схема 2. Синтез макроциклічного комплексу міді(III) з використанням формальдегіду як зшиваючого агенту

Повний рентгеноструктурний аналіз показав, що йони Fe^{4+} та Mn^{4+} є енкапсульованими по-рожнинною макробіциклічного ліганду з двома триазиновими коронами. У макроциклічному комплексі міді йон металу має майже планарне тетраазотне оточення.

Електрохімічне дослідження водних розчинів одержаних комплексів мангану, заліза та міді, синтезованих з використанням формальдегіду як карбонільного компоненту, дозволило встановити наявність квазіобернених одноелектронних процесів відновлення при $E_{1/2} = -0.395, -0.214$ та -0.261 В, відносно хлорсрібного електроду, відповідно. Спостережені величини редокс-потенціалів $Fe^{4+/3+}$, $Mn^{4+/3+}$ та $Cu^{3+/2+}$ свідчать про виключно ефективну термодинамічну стабілізацію високовалентних станів, що може бути пояснено високим негативним зарядом депротонованих лігандів, а також високою σ -донорною здатністю депротонованих гідрозидних груп.

АДСОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ МАГНІТОЧУТЛИВИХ КОМПОЗИТИВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ТА $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ЩОДО КАТІОНІВ Hg^{2+}

Подзюбанчук І.О.¹, Кусяк А.П.¹, Горбик П.П.²

¹ Житомирський державний університет імені Івана Франка
10008, Житомир, вул. Велика Бердичівська, 40; illia1223@ukr.net

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17; info@isc.gov.ua

Накопичення в екосистемах та водних об'єктах таких забруднюючих речовин, як токсичні органічні сполуки, іони важких металів, барвників та інших шкідливих речовин вказує на проблему їх вилучення з навколишнього середовища. Вибір іонів Hg^{2+} в якості об'єкта для вивчення поведінки адсорбції зумовлено через особливі токсикокінетичні і токсикодинамічні властивості цих катіонів. Враховуючи високу токсичність іонів Hg^{2+} на живі організми, логічним було дослідження перш за все вилучення цих іонів з водних розчинів і вивчення кінетики їх адсорбції.

Саме тому ми синтезували високодисперсні композиційні матеріали на основі магнетиту, а тетраетоксисилан і *n*-бутилортотитанат як модифікаторів поверхні використано через можливість утворення полімерних оболонок, що поліпшило адсорбційну активність композиційного матеріалу [1]. Синтез магнетиту було проведено за допомогою гель-золь методу Елмора. Середній розмір частинок залежав від умов синтезу, інтервалом розподілу за розмірами можна було керувати технологічно [2].

Вимірювання концентрації іонів Hg^{2+} здійснювали на ФЕК-56М при довжині хвилі 490 ± 5 нм, попередньо провівши екстракцію однозаміщеного дитизонату в CCl_4 . Розчин від композиту, після адсорбції, відділяли декантацією на постійному магніті, рН-потенціометричні вимірювання проводили на приладі І-160М.

Водні розчини Hg^{2+} у відповідних концентраціях були отримані з $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Зразки композитів масою 0,03 г заливали розчином відповідної концентрації, $V = 5$ мл. Дослідження адсорбційних властивостей сорбентів у водному середовищі в залежності від рН здійснювали в діапазоні від 2,7 до 7,7 з використанням ацетатно – аміачного буферного розчину. Для вивчення кінетики адсорбції йонів готували розчин з $C(\text{Hg}^{2+}) = 36$ мг/л. при рН 2,7. Час контакту 15 – 180 хвилин.

Для всіх поверхонь R_{max} спостерігається при рН = 2,7. Збільшення рН призводить до зменшення ступеня вилучення і адсорбційної здатності композитів. На всіх поверхнях максимальні показники вилучення досягається досить швидко, протягом 30 – 60 хвилин. Десорбцію проводили на зразках після адсорбції в 1н розчині HNO_3 . При використанні в якості десорбуючого агента води, десорбція не відбувається. Це свідчить про утворення достатньо міцних зв'язків на поверхні композитів [3]. Використання 1н HNO_3 призводить до практично повної десорбції іонів з поверхонь композитів в межах 30 – 45 хвилин в залежності від типу поверхні.

Десорбція вказує на відновлюваність та багаторазовість використання цих магніточутливих матеріалів. Одержані дані свідчать, що синтезовані МЧК мають високі адсорбційні показники відносно катіонів Hg^{2+} , тому вони можуть бути використані, як високоефективні сорбційні матеріали для потреб суспільства.

1. А.Л. Петрановська, О.М. Федоренко, Л.П. Сторожук, П.П. Горбик, О.О. Чуйко // *Доповіді НАН України*. – 2006, 1. – С. 157-162.

2. Биофункционализация наноматериалов и нанокомпозитов / Горбик П. П., Горобец С.В., Турелик М.П. – К.: Наукова думка, 2011. – 283 с.

3. Shpak A. P., Gorbyk P. P. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications*. – Springer, 2009. – 425 p.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ БАСЕЙНУ ДНІПРА

Романовська К.С., Петренко О.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; pavlyuchenko6-9@mail.ru

Однією із основних проблем, що хвилює людство, є охорона і раціональне використання водних ресурсів. Питання комплексного та раціонального їх використання, вплив на стан промисловості та сільського господарства нині постійно перебувають в полі зору керівництва багатьох країн світу та міжнародних організацій. Для цього необхідно регулярно проводити моніторинг водних об'єктів, з метою виявлення осередку проблеми, що в подальшому дозволить спрогнозувати її наслідки та надати рекомендації для заходів її вирішення.

Водні ресурси Дніпра та його приток тривалий час вважались невичерпними, і тому на наслідки господарського втручання людини у їх природний гідрологічний цикл мало хто звертав увагу. Саме це призвело до деградації водного басейну Дніпра.

У даній роботі наведені результати та інтерпретація аналізів дослідження природних водних об'єктів в межах Києва та області. Зразки води відбирались з кожного досліджуваного об'єкту двічі: в першій половині осені (кінець вересня - початок жовтня) та ранньою весною (на початку березня). Одержані результати охарактеризовані спектральними методами за допомогою ІСР-спектрометра, фотометричними методами за допомогою фотоелектроколориметру та методами визначення рН.

Встановлено, що більшість досліджуваних водних об'єктів відносяться до слабо лужних вод - значення їх рН коливається в межах від 7,5 до 8,5. Це викликано присутністю $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ та $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ у водах досліджуваних об'єктів.

Виявлено, що концентрація нітрат і фосфат іонів у зразках осінніх та весняних вод не перевищує значень ГДК. Концентрація NO_3^- у водах на початку осені є низькою, оскільки вона мінімальна у вегетаційний період; однак, з кінця осені вона починає зростати, досягаючи максимуму взимку, коли при мінімальному споживанні азоту відбувається розкладання органічних речовин і перехід його з органічних форм у мінеральні. Вміст же PO_4^{3-} є максимальним у осінніх водах. Мінімальні концентрації фосфатів у поверхневих водах спостерігаються зазвичай навесні і влітку, максимальні - восени і взимку.

Аналіз вмісту важких металів у досліджуваних об'єктах показав, що переважна їх більшість не перевищує значень ГДК, але їх концентрація, порівняно з осінньою серією, є сталою, а в деяких зразках навіть дещо збільшується. Це свідчить про те, що природні води із-за значного антропогенного забруднення втратили свою здатність до самоочищення впродовж зимового періоду.

Подальші дослідження в цьому напрямку є актуальними, а використання їх результатів сприятиме підвищенню якості як самих природних вод, так і якості користування природними ресурсами.

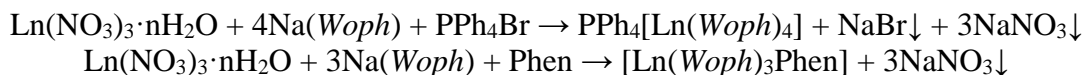
ГЕТЕРОЛІГАНДНІ ТРИС- ТА АНІОННІ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСИ ЛАНТАНОЇДІВ З ДИФЕНІЛ-*N*-ТРИХЛОРАЦЕТАМІДОФОСФАТОМ

Савчук М.О., Ліцис О.О., Труш В.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; mashasavchuk2009@rambler.ru

Карбациламідофосфати (КАФ, CAPh) - відомий клас хелатуючих лігандів, які є структурними аналогами β -дикетонів та володіють високою спорідненістю до рідкоземельних та трансуранових елементів. Комплекси лантаноїдів на їх основі інтенсивно досліджуються у якості складових люмінесцентних матеріалів та сенсорних систем. Функція ліганду полягає не лише у координації до іону металу і сенсibiлізації 4*f*-люмінесценції, а, часом, й у забезпеченні специфічної міжмолекулярної взаємодії, наприклад, додаткової координації іонів металів, біомолекул, об'ємних катіонів-сенсibiлізаторів/гасіїв люмінесценції, тощо.

В даній роботі були синтезовані та досліджені гетеролігандні *трис*- та аніонні *тетракіс*- комплекси лантаноїдів ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Lu}$) на основі бідентатно-хелатуючого КАФ-ліганду дифеніл-*N*-трихлорацетамідофосфату (*HWoph*). Сполуки були синтезовані за реакціями обміну із неводних розчинів за наступними схемами:



Спільною рисою усіх синтезованих комплексів є те, що КАФ-ліганд координований бідентатно-циклічно з утворенням стійких шестичленних хелатних металоциклів, центральні атоми є восьмикоординованими (рис. 1). У випадку *тетракіс*-комплексу $\text{PPh}_4[\text{La}(\text{Woph})_4]$ оточення лантану (4O(CO) + 4O(PO)) має форму додекаедру Хорда. Для гетеролігандних сполук характерне викривлення координаційного поліедру. Так, оточення лантаноїду у комплексі $\text{Tb}(\text{Woph})_3\text{Phen}$ (3O(CO) + 3O(PO) + 2N) має форму викривленої двошарпкової тригональної призми.

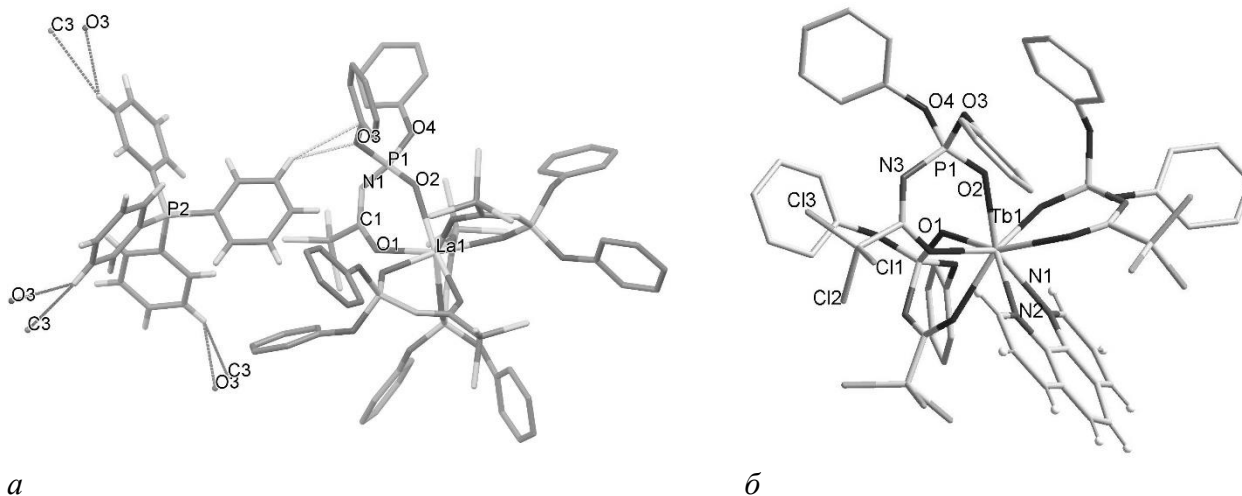


Рис. 1 (а) Будова $\text{PPh}_4[\text{La}(\text{Woph})_4]$; (б) Будова $\text{Tb}(\text{Woph})_3\text{Phen}$ (атоми гідрогену фенольних замісників КАФ-ліганду не наведені для зручності).

СИНТЕЗ ТА КРИСТАЛІЧНА БУДОВА НОВИХ КОМПЛЕКСІВ МАНГАНУ З ОСНОВАМИ ШИФФА

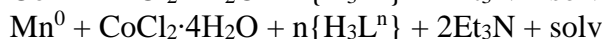
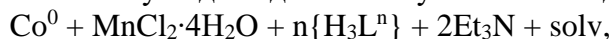
Синиця В.М.¹, Стецюк О.М.^{1,2}, Петрусенко С.Р.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; v.sinitsa@mail.ru

² University of Angers, MOLTECH-Anjou Laboratory CNRS-UMR 6200,
2 bd. Lavoisier, 49045 ANGERS, France

Комплекси перехідних металів є перспективними об'єктами в координаційній хімії через їх широкий спектр особливостей - від магнітної поведінки до можливості використання для розробки поліфункціональних матеріалів [1]. Основи Шиффа (ОШ) широко використовуються в сучасній координаційній хімії як полідентатні ліганди з вираженою хелатною або хелатно-містковою функцією [2]. ОШ на основі саліцилового альдегіду та його похідних є найбільш популярними, оскільки їх синтез досить простий, з високими виходами і чистотою. Також вони були обрані через їх здатність утворювати поліядерні комплекси з різними типами молекулярної структури.

Були досліджені наступні системи для отримання нових комплексів:



де H_3L^n – основи Шиффа, продукт конденсації альдегідів з 3-аміно-1,2-пропандіол (рис. 1); n - 1-3; solv - MeOH, DMF, DMSO.

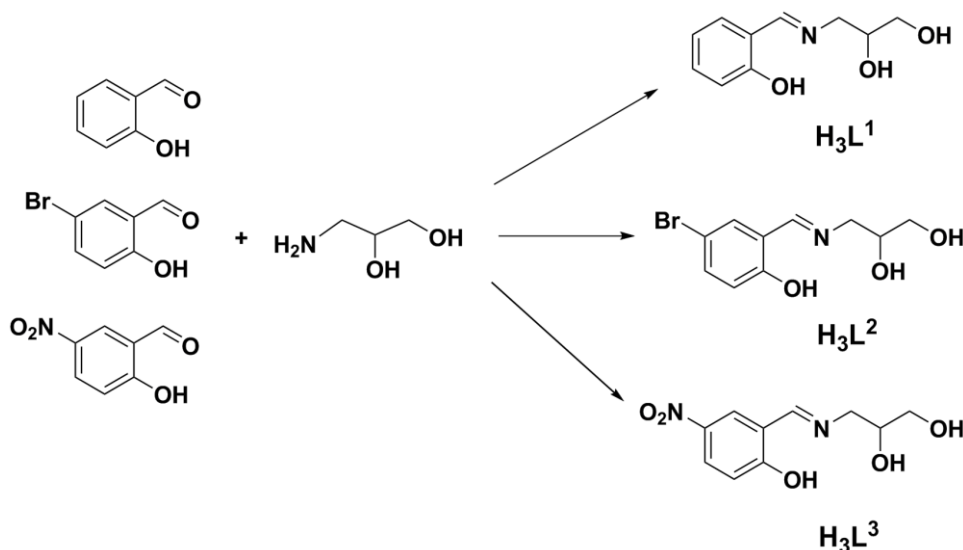


Рис.1. Основи Шиффа.

З цих систем було отримано шість комплексів, які охарактеризовано елементним аналізом, методами ІЧ спектроскопії. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлена моноядерна будова для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^1)_2(\text{DMSO})_2] \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$ та поліядерна для $[\text{Mn}_6\text{L}_4(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_4] \cdot 0.8\text{DMF}$ і $[\text{MnCo}(\text{HL})_2\text{Cl}(\text{DMSO})] \cdot \text{DMSO}$.

Гексаядерний комплекс марганцю є першим прикладом поліядерного комплексу, який спостерігався для комплексів перехідних металів з цим лігандом (згідно з Chemical Structure Database).

1. D.S. Nesterov, E.N. Chygorin et al. // *Inorg. Chem.* – 2012, 51(16). – P. 9110-9122.

2. P.A. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini // *Coord.Chem.Rev.* – 2012, 256. – P. 953-1114.

ВПЛИВ ОСОБЛИВОСТЕЙ СИНТЕЗУ ФЕРИМАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ НА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ В НАДВИСОКОЧАСТОТНОМУ ДІАПАЗОНІ

Скороход А.А.¹, Солопан С.О.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; alla.skorokhod@mail.ru

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
03680, Київ, пр. Палладіна, 32/34; solopan@ukr.net

Надвисокочастотні феримагнітні матеріали в даний час є об'єктом значного наукового та технічного інтересу, оскільки займають надзвичайно важливе місце при розробці різноманітних пристроїв для сучасних систем зв'язку і радіолокації [1]. Використання НВЧ феримагнітних матеріалів дозволяє вирішувати проблеми мікромініатюризації, підвищення надійності та чутливості роботи різноманітних систем зв'язку і радіолокації, забезпечити розв'язку елементів генерації з системами передачі (прийому) сигналів і т.д. У той же час, подальший прогрес у цій області в вирішальній мірі залежить від розробки нових високоефективних матеріалів, а також встановлення природи діелектричних і магнітних втрат у феримагнітних матеріалах, можливостей досягнення заданих параметрів шляхом підбору хімічного складу та умов синтезу вказаних матеріалів. Саме розробка методів синтезу і дослідження можливостей керування параметрами феримагнітних НВЧ матеріалів представляє значний науковий та практичний інтерес.

Метою роботи був синтез феримагнітних НВЧ матеріалів на основі складних оксидів заліза та нікелю зі структурою шпінелі NiFe_2O_4 , з частковим катіонним заміщенням нікелю, заліза іншими елементами зокрема на цинк, марганець та мідь, методом осадження з водних розчинів та методом твердофазних реакцій. Дослідження хімічних перетворень у процесі синтезу та їх вплив на електромагнітні характеристики ($4\pi M_s$, χ , $\text{tg}\chi$, χ'') в надвисокочастотному діапазоні (зокрема, на частоті 9.4 ГГц).

Було синтезовано серію твердих розчинів на основі сполук зі структурою шпінелі NiFe_2O_4 з частковим заміщенням нікелю, заліза на цинк, марганець та мідь. Синтез проводили методом сумісного осадження прекурсорів при значеннях рН в діапазоні від 9,5 до 11,5, у якості осаджувача використовували 1М розчин гідроксиду натрію. Враховуючи значний вплив йонів натрію на електрофізичні властивості феримагнітних матеріалів у НВЧ діапазоні, відмивання осадів проводили бідистильованою водою з розрахунку 200 л/кг. Для порівняння також було проведено синтез відповідних складів НВЧ феритів методом твердофазних реакцій. Змішування вихідних оксидів проводили з використанням вібраційного млина, помел проводили впродовж 4 годин з металевими кулями.

З метою одержання однофазних твердих розчинів термообробку синтезованих порошків прекурсорів проводили в діапазоні температур 500-800°C. Проведені рентгенівські дослідження синтезованих порошків показали, що у випадку зразків, синтезованих методом осадження, утворення однофазної структури спостерігається вже при 500°C, у той час, як для зразків, синтезованих методом твердофазних реакцій, утворення однофазної структури відбувається лише після термообробки при 650°C. Досліджено вплив температури термообробки на розміри одержаних часток.

Встановлено вплив температури (500-800°C) попередньої термообробки порошків, синтезованих різними методами, на намагніченість насичення. Показано, що температура синтезу порошків в подальшому впливає на густину кераміки, а також її електрофізичні властивості в НВЧ діапазоні.

1. Timonen, J. V., Ras, R. H., Ikkala, O., Oksanen, M., Seppälä, E., Chalapat, K., ... & Poraoanu, G. S. (2010). Magnetic nanocomposites at microwave frequencies. In Trends in Nanophysics (pp. 257-285).

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ PbSe – Y₂Se₃ – La(Pr)₂Se₃

Смітюх О.В.¹, Марчук О.В.¹, Олексеюк І.Д.¹, Гулай Л.Д.²

¹ Кафедра неорганічної та фізичної хімії,

² Кафедра екології та охорони навколишнього середовища,
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025, Луцьк, пр. Волі 13; Marchuk.Oleg@eenu.edu.ua

Із розвитком науки та техніки закономірно зростає науковий інтерес до пошуку нових матеріалів, що володіли б перспективними напівпровідниковими властивостями. Одним із шляхів такого пошуку є дослідження багатокомпонентних систем, компонентами яких є селеніди рідкісноземельних металів.

У роботі представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах PbSe – Y₂Se₃ – La(Pr)₂Se₃ за температури 770 К, що виконане з метою пошуку нових тетрапрних сполук.

В обмежуваних квазібінарних системах за температури 770 К нами підтверджено існування тернарних сполук: Y₆Pb₂Se₁₁ (ПГ *Cmcm*), La₂PbSe₄ та Pr₂PbSe₄ (ПГ *I4̄3d*). Встановлено, що максимальна розчинність Y₂Se₃ у твердих розчинах La_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se₄ та Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se₄ (x = 0 – 1) становить ~ 10 мол. %. У системах PbSe – Y₂Se₃ – La(Pr)₂Se₃ за температури відпалу синтезованих сплавів у стані термодинамічної рівноваги перебуває по 11 фазових полів: 4 – однофазних, 5 – двофазних та 2 – трифазних.

На основі аналізу комплексу проведених досліджень вперше побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем PbSe – Y₂Se₃ – La(Pr)₂Se₃ за температури 770 К (рис. 1, 2).

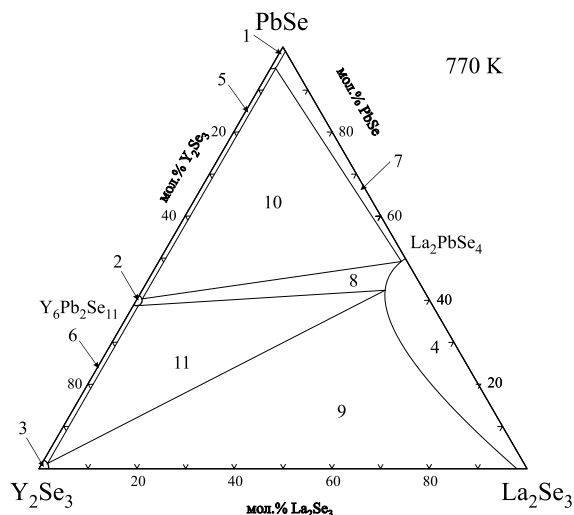


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи PbSe – Y₂Se₃ – La₂Se₃:

- 1 – PbSe; 2 – Y₆Pb₂Se₁₁;
- 3 – Y₂Se₃; 4 – α;
- 5 – PbSe + Y₆Pb₂Se₁₁;
- 6 – Y₂Se₃ + Y₆Pb₂Se₁₁;
- 7 – α + PbSe;
- 8 – Y₆Pb₂Se₁₁ + α;
- 9 – Y₂Se₃ + α;
- 10 – PbSe + Y₆Pb₂Se₁₁ + α;
- 11 – Y₂Se₃ + Y₆Pb₂Se₁₁ + α.

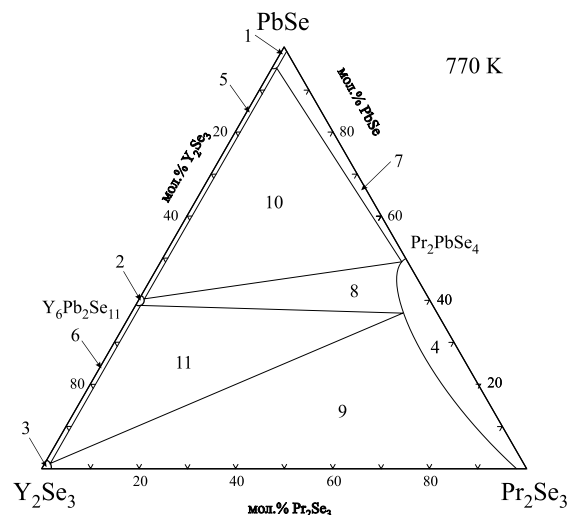


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи PbSe – Y₂Se₃ – Pr₂Se₃:

- 1 – PbSe; 2 – Y₆Pb₂Se₁₁;
- 3 – Y₂Se₃; 4 – β;
- 5 – PbSe + Y₆Pb₂Se₁₁;
- 6 – Y₂Se₃ + Y₆Pb₂Se₁₁;
- 7 – β + PbSe;
- 8 – Y₆Pb₂Se₁₁ + β;
- 9 – Y₂Se₃ + β;
- 10 – PbSe + Y₆Pb₂Se₁₁ + β;
- 11 – Y₂Se₃ + Y₆Pb₂Se₁₁ + β.

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТІВ У СИСТЕМІ Na-Fe- M^{II} -P-O (M^{II} – Mg, Co, Ni)

Співак А.В., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С., Бичков К.Л., Кузьмін Р.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; anastasia-spvak@ua.ru

Для складних фосфатів за участю натрію, дво- та тривалентних металів відомі два структурні типи NASICON та алюодиту. Спільним для них є формування оксигенових шестикоординованих поліедрів атомів дво- та тривалентних металів, що поєднані між собою PO_4 -тетраедрами в тривимірні каркаси, а атоми натрію знаходяться в порожнинах каркасу. Особливістю структури NASICON-го типу є формування вздовж осі *c* будівельних блоків $[(M^{II}/M^{III})O_6]_2(PO_4)_3$ з двох $(M^{II}/M^{III})O_6$ -поліедрів та трьох PO_4 -тетраедрів. А у випадку алюодитових структур формуються $(M^n(2))_2O_{10}$ -димери, що поєднані $(M^n(1))O_6$ -октаедрами та PO_4 -тетраедрами в сітки. Такі відмінності будови складних фосфатів передбачають наявність у них різних властивостей, корисних для практичного застосування. Так, сполуки NASICON-го типу характеризуються високою іонною провідністю і розглядаються як ефективні тверді електроліти. Потенційними напрямками ж застосування фосфатів алюодитового типу є створення на їх основі катодів чи анодів для натрій-іонних батарей, що є прототипами більш дорогих літій-іонних, а також матеріалів для каталізу та ін. Все це зумовлює проведення досліджень по пошуку нових фосфатів даних класів, дослідження їх будови та вивчення властивостей.

В даній роботі наведено результати дослідження закономірностей фазоформування у розчин-розплавній системі $Na_2O-M^{II}O-Fe_2O_3-P_2O_5$ (M^{II} – Mg, Co, Ni) за значень мольних співвідношень $Na_2O/P_2O_5 = 1,3$ і $1,4$, $Fe/P = 0,3$ та $Fe/M^{II} = 2,0$ у температурному інтервалі $1000-680^\circ C$ з використанням розчин-розплавної кристалізації. Додатково розплавним методом одержано фосфати складів $Na_{2-x}Co_{2-x}Fe_{1+x}(PO_4)_3$ ($x = 0,25; 0,5$) та $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$. Синтезовані фосфати охарактеризовано методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, термоаналізу, рентгеноструктурного аналізу та імпедансної спектроскопії.

Згідно даних порошкової рентгенографії та рентгеноструктурного аналізу для кристалічних фаз одержаних у розчин-розплавах системи $Na_2O-M^{II}O-Fe_2O_3-P_2O_5$, формуються фосфати, що належать до гексагональної сингонії, пр. гр. $R\bar{3}c$ (NASICON-й структурний тип). У випадку фосфатів $Na_{2-x}Co_{2-x}Fe_{1+x}(PO_4)_3$ ($x = 0,25; 0,5$) та $Li_{0,25}Na_{1,75}Co_2Fe(PO_4)_3$ встановлено їх приналежність до моноклінної сингонії, пр. гр. $C2/c$ (алюодитовий тип). Для даних фосфатів з використанням методу імпедансної спектроскопії встановлено вплив гетеро валентного заміщення пари атомів Na+Co атомами привалентного феруму, а також часткового заміщення атомів натрію атомами літію в матриці $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ на їх провідні властивості.

Таким чином, дослідження закономірностей фазоформування у системі Na-Fe- M^{II} -P-O показало, що шляхом застосування різних підходів щодо синтезу складних фосфатів можна отримувати фосфати близького складу, однак відмінної будови та в різних формах. Так, в ході кристалізації багатокомпонентних розчин-розплавів формуються фосфати з NASICON-им типом каркасу у монокристалічному вигляді, а застосування розплавного методу дозволяє одержувати керамічні зразки при цьому створюючи умови для конденсації каркасоформуєчих оксигенових поліедрів, що є необхідним для формування каркасів алюодитового типу.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ ПОДІЛЬСЬКОГО САПОНІТУ, *IN SITU* ІМОБІЛІЗОВАНОГО ПОЛІМЕТАКРИЛАМІДОМ 4-АМІНОБЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ

Твердохліб О.В., Полонська Я.А., Яновська Е.С., Савченко І.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; 050495@ukr.net

Унаслідок недостатнього очищення стічних вод більшість природних водних об'єктів в Україні характеризуються високим рівнем забруднення нітрат- та фосфат-іонами, поверхнево активними речовинами, йонами важких металів тощо. Ця ситуація вимагає більш широкого використання нових «зелених» технологій та екологізації добре відомих прийомів очищення забрудненої води, зокрема більш широкого застосування у якості поліфункціональних адсорбентів природних поруватих мінералів, багатотоннажні родовища яких знаходяться на території нашої країни. До таких широко відомих своїми цілющими властивостями належить сапоніт (сапонітова глина), потужне родовище якого знаходиться на Поділлі (у Хмельницькій та Вінницькій областях).

З метою покращення сорбційних властивостей природних мінералів доцільно модифікувати їх поверхню мономерними чи полімерними (полійонени, полігексаметиленгуанідін та його похідні, поліанілін, поліакрилова кислота) поліфункціональними речовинами, що здатні до комплексоутворення та іонного обміну, шляхом *in situ* формування іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок природного мінералу.

Як показали наші попередні дослідження, поліметакриламід 4-амінобензойної кислоти, *in situ* іммобілізований на поверхні силікагелю, виявляє сорбційну активність щодо йонів Cu(II), Pb(II) та Ni(II), кількісно вилучаючи їх мікрокількості з водних розчинів солей за рахунок комплексоутворення з атомами нітрогену та кисню іммобілізованого полімеру. Дана робота присвячена *in situ* модифікації поверхні сапоніту Ташківського родовища поліметакриламідом 4-амінобензойної кислоти шляхом гетерофазної полімеризації та дослідженню сорбційних властивостей модифікованого мінералу щодо йонів Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Cu(II) та Fe(III).

Гетерофазну полімеризацію метакриламиду 4-амінобензойної кислоти здійснювали у тетрагідрофурані у присутності динітрилу азоізомаляної кислоти та сапоніту при 62° С протягом 5 годин.

Факт проходження *in situ* полімеризації на поверхні сапоніту встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів модифікованого та вихідного мінералу. Знайдено, що у спектрі модифікованого мінералу на відміну від вихідного присутні смуги поглинання при 3450 см⁻¹, які можна віднести до валентних коливань $\nu(\text{N-H})$ -зв'язків полімеру, в області від 1350 до 1680 см⁻¹ присутні інтенсивні смуги поглинання, які можна віднести до валентних коливань ароматичної системи полімеру, а смугу поглинання в області 1180 см⁻¹ можна пов'язати з коливаннями $\nu(\text{C=O})$ -зв'язків полімеру.

Кількість іммобілізованого полімеру, встановлена за допомогою термогравіметричного аналізу, перевищує 10%.

Шляхом порівняння сорбційних властивостей модифікованого та вихідного сапоніту знайдено, що у результаті модифікації поверхні даного мінералу поліметакриламідом 4-амінобензойної кислоти покращуються сорбційні властивості щодо йонів плюмбуму (II), кадмію (II), купруму (II) та феруму (III). Зокрема спостерігається кількісне вилучення мікрокількостей цих токсичних йонів.

ВПЛИВ ТИПУ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛУ НА БУДОВУ ОДНОШАРОВИХ ІНДАТІВ $A^{II}LnInO_4$

Томазенко Л.В., Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Тимошенко М.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; larisa1998@ukr.net

Підвищений інтерес до індатів $A^{II}LnInO_4$ з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) обумовлений наявністю у них іоннопровідних властивостей та подальшою перспективою їх застосування в якості твердих електролітів. Проте до цього часу для індатів $A^{II}LnInO_4$ залишаються неповністю з'ясованими зв'язки склад – будова ШПС, що обумовлює актуальність досліджень, направлених на вирішення цієї проблеми.

Одним із основних факторів, які визначають можливість існування шаруватих сполук $A^{II}LnB^{III}O_4$ є геометричний фактор, зокрема відповідність розмірів катіонів A^{2+} та Ln^{3+} величині пустот в ШПС. Проте, дією цього фактору неможливо пояснити існування $A^{II}LnInO_4$ ($A^{II} = Ba, Sr$) та відсутність $CaLnInO_4$, оскільки розміри пустот в ШПС $A^{II}LnInO_4$ перевищують розміри катіона Ca^{2+} . Можна припустити, що в даному випадку на стабільність індатів $A^{II}LnInO_4$ впливають інші фактори, зокрема особливості будови їх ШПС.

Мета даної роботи – визначення характеру впливу типу лужноземельного металу на будову шаруватої перовськітоподібної структури індатів $A^{II}LnInO_4$.

Для вирішення поставленої задачі нами було проведено визначення ШПС фази $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ з ізовалентним заміщенням атомів стронцію на атоми кальцію та ступенем заміщення ($x = 0,3$) близьким до максимально можливого в даній системі ($x \approx 0,4$). Синтез зразків $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ було проведено термообробкою шихти спільно закристалізованих нітратів, кристалічна структура $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ визначена методом Рітвельда.

Індексування дифрактограми $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ показало належність його ШПС до ромбічної сингонії. Початкову оцінку координат атомів для вихідної моделі структури $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ було проведено за відомими даними для $SrLaInO_4$ (пр.гр. $Pbca$). Кінцеве значення фактора недостовірності R_1 становило 0,045.

Основними структурними одиницями ШПС $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ є двовимірні (нескінчені в напрямках осей Y і Z) перовськітоподібні блоки товщиною в один шар з'єднаних вершинами октаєдрів InO_6 . Сусідні блоки зсунуті один відносно одного на половину ребра перовськітового куба, розділені міжблочним шаром з полієдрів $(Sr,Ca,La)O_9$ і утримуються разом за допомогою зв'язків – $O - (Sr,Ca,La) - O$ –. В ШПС $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ катіони Sr, Ca та La статистично розподілені в позиції $8c$ на границі перовськітоподібного блоку. З дев'яти атомів оксигену полієдру $(Sr,Ca,La)O_9$ вісім атомів належать до того ж блоку, що і атоми (Sr,Ca,La) , а дев'ятий атом оксигену є аксіальним атомом октаєдра InO_6 сусіднього блоку.

Аналіз будови ШПС фази $Sr_{0,7}Ca_{0,3}LaInO_4$ та відомих індатів $BaLaInO_4$ і $SrLaInO_4$ показав, що зменшення розмірів атомів лужноземельних металів в A -позиції ШПС індатів $A^{II}LnInO_4$ супроводжується суттєвим лінійним зростанням ступеня деформації полієдрів $(A^{II},La)O_9$. Екстрапольоване значення $\Delta(Ca,La)O_9$ для гіпотетичного індату „ $CaLaInO_4$ ” буде становити $\sim 265 \cdot 10^{-4}$, що перевищує такі значення для відомих сполук $A^{II}_2BO_4$ з одношаровою ШПС.

Одержані результати дають підставу для висновку що основним фактором, який обмежує утворення індатів лужноземельних металів та РЗЕ $A^{II}LnInO_4$ є збільшення ступеня деформації полієдрів $(A^{II},Ln)O_9$ при зменшенні розміру атомів A -позиції ШПС.

Встановлений для індатів $A^{II}LnInO_4$ характер залежності $\Delta(A^{II},Ln)O_9 = f(\bar{R}(A^{II},Ln))$ дає можливість контрольованого регулювання ступеня деформації полієдрів $(A^{II},Ln)O_9$ в їх ШПС шляхом ізовалентного заміщення атомів A -позиції ШПС, що дозволить в подальшому впливати на їх властивості, які для значної частини оксидних функціональних матеріалів обумовлені саме деформацією кристалічної структури.

КОМПЛЕКСИ Cu(I) ТА Ag(I) З 3-АЛІЛ-2-ТІОГІДАНТОЇНОМ: СИНТЕЗ ТА СТЕРЕОХІМІЯ

Федорчук А.А., Сливка Ю.І., Миськів М.Г.

Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8; fa95@i.ua

Гетероциклічні сполуки, що містять тіогідантоїнове або псевдотіогідантоїнове ядра проявляють антиканцерогенні, антимулагенні, антимікробні, анктиконвульсативні, протівірусні та інші цікаві властивості. Введення у їх молекули алільної групи призводить до можливості утворення π -комплексних сполук, зокрема N-алільні похідні псевдотіогідантоїну вже проявили себе як потенційні інструменти кристалічної інженерії [1], отож, було цікаво дослідити координаційну поведінку N-алільних похідних тіогідантоїну щодо солей Cu(I) та Ag(I).

У цій роботі представлено результати синтезу та визначення кристалічної структури перших чотирьох комплексних сполук 3-аліл-2-тіогідантоїну (3-аліл-2-тіоксоімідазолідин-4-ону, HL) із бензенсульфонатом та *n*-толуенсульфонатом Cu(I) і Ag(I). Комплекси 1 та 2 було одержано методом зміннострумного електрохімічного синтезу, виходячи із відповідних солей Cu(II), а комплекси 3 і 4 – прямою взаємодією із солями Ag(I).

У комплексах 1 та 2 спостерігається утворення центросиметричного димеру $[\text{Cu}(\text{HL})_2]_2^{2+}$, у якому є дві кристалографічно незалежні молекули ліганду, одна з них поводить себе як бідентантний містковий ліганд, координуючись до одного з атомів Cu(I) через C=C подвійний зв'язок алільної групи, а через атом S – до обох атомів Cu. Внаслідок центросиметричності структури утворюється чотиричленний цикл $\{\text{Cu}_2\text{S}_2\}$. Друга молекула ліганду координується лише через атом S до одного з атомів Cu, доповнюючи його координаційне оточення до тригонально-пірамідального. В обох випадках у зовнішній координаційній сфері знаходяться бензен- чи толуенсульфонат аніони, а у комплексі 2 – ще й молекула води.

Сполуки 3 та 4 мають ланцюгову будову, зумовлену почерговим зв'язуванням атомів Ag(I) через атоми S ліганду, які в обох комплексах є містковими. До незалежної частини комплексу 3 входять три атоми Ag(I), кожен з яких має різне координаційне оточення із атомів S тіогрупи ліганду та атомів O бензенсульфонат-аніону – тетрагонально-пірамідальне (3S, 2O), гойдалкоподібне (3S, 1O) та деформоване октаедричне (4S, 2O). В зовнішній координаційній сфері знаходяться молекули *n*-пропілового спирту.

У сполуці 4 частина молекул ліганду дисоціює за N-H зв'язком та стає аніонами, зв'язуючись із атомами Ag як через атоми S, так і через атоми N ядра. Решта ж ліганду є в молекулярній формі та координується лише через атом S тіогрупи ліганду. У сполуці 4 є два кристалографічно незалежні атоми Ag(I) – один із тригонально-пірамідальним координаційним оточенням із двох атомів S, атома N ядра та атома O *n*-толуенсульфонат аніону, а другий – із гойдалкоподібним оточенням з трьох атомів S та атома O *n*-толуенсульфонат аніону.

№	Склад	Просторова група	$V, \text{Å}^3$	Z	Тип координації
1	$[\text{Cu}(\text{HL})_2]_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2$	<i>P-1</i>	1101.71(12)	1	π, σ
2	$[\text{Cu}(\text{HL})_2]_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>P-1</i>	1238.64(9)	1	π, σ
3	$[\text{Ag}_2(\text{HL})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3)_2] \cdot 0.5\text{PrO}$ H	<i>P-1</i>	2348.9(13)	2	σ
4	$[\text{Ag}_2(\text{HL})(\text{L})(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)]$	<i>P-1</i>	1187.2(6)	2	σ

1. A.A. Fedorchuk, V.V. Kinzhybalo, Yu.I. Slyvka, E.A. Goreschnik, T.J. Bednarchuk, T. Lis, M.G. Mys'kiv // *J. Coord. Chem.* – 2017, 70(5). – P. 871-884.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВПОРЯДКОВАНИХ ТА НЕВПОРЯДКОВАНИХ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ ІЗ ФОСФОНОВИМИ ГРУПАМИ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО КАТІОНІВ ВАЖКИХ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

Фетісова Ю.С.¹, Слесаренко В.В.², Дударко О.А.², Зуб Ю.Л.²

¹ Національний університет «Києво-Могилянська Академія»
04070, Київ, вул. Г. Сковороди, 2; ysfetisova@gmail.com

² Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка, Національної академії наук України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17

Однією з актуальних проблем сучасного життя є вдосконалення технологічного прогресу на всіх його стадіях. Поруч із прагненням досягати кращих результатів у виробництві все більше уваги приділяють ефективній утилізації відходів. На виробництвах, що працюють із металами та їх сполуками, існує необхідність очищення стічних вод від шкідливих забруднювачів, таких як свинець, кадмій і ртуть, або вилучення рідкісноземельних металів для повторного використання.

Для дослідження сорбції катіонів металів були обрані впорядковані мезопористі кремнеземи типу SBA-15 та неупорядковані ксерогелі, функціоналізовані фосфоновими групами за допомогою диетилфосфатоетилтриетоксисилану (ДФТС). Зразки мезопористих кремнеземів були одержані за новою методикою [1], однак з різною концентрацією груп, яку варіювали різним співвідношенням ДФТС : Na₂SiO₃ (1:10, 2:10 і 3:10). Ксерогелі були синтезовані із використанням тетраетоксисилану як джерела кремнезему (3:10) за методикою [2]. Одержані зразки характеризуються високими значеннями питомої поверхні та сорбційного об'єму пор (табл. 1). Мезопористі кремнеземи мають однорідний розподіл пор за розміром, діаметр (d_{ВН}) яких вказано в табл.1.

Визначено концентрацію функціональних груп доступних для сорбції (C_{FG}) одержаних зразків, яка склала 0,8-2,1 ммоль/г (табл. 1). Досліджено сорбцію катіонів вищезазначених металів у статичних умовах при співвідношенні твердої фази до рідкої 1:100, граничну сорбційну ємність (A) зразків наведено в таблиці 1. Вивчення кінетики сорбції катіонів металів показало встановлення сорбційної рівноваги протягом 5-15 хв. для всіх зразків. Встановлено, що сорбційні властивості одержаних зразків визначаються концентрацією та доступністю функціональних груп, а вплив впорядкованості структури на них майже не відображається.

Таблиця 1. Сорбційні характеристики кремнеземних матеріалів із фосфоновими групами

Зразок	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{сорб} , см ³ /г	d _{ВН} , нм	C _{FG} , ммоль/г	A(Cd ²⁺), ммоль/г	A(Pb ²⁺), ммоль/г	A(Dy ³⁺), ммоль/г
SBA-15 (1:10)	720	1,0	6,7	0,8	0,23	0,30	0,30
SBA-15 (2:10)	730	1,2	7,9	1,5	0,41	0,61	0,55
SBA-15 (3:10)	680	0,9	4,4	1,8	0,48	0,73	0,69
Ксерогель (3:10)	420	0,3	<2	2,1	0,47	0,83	0,67

1. O.A. Dudarko et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2014, 459. – P. 4-10.

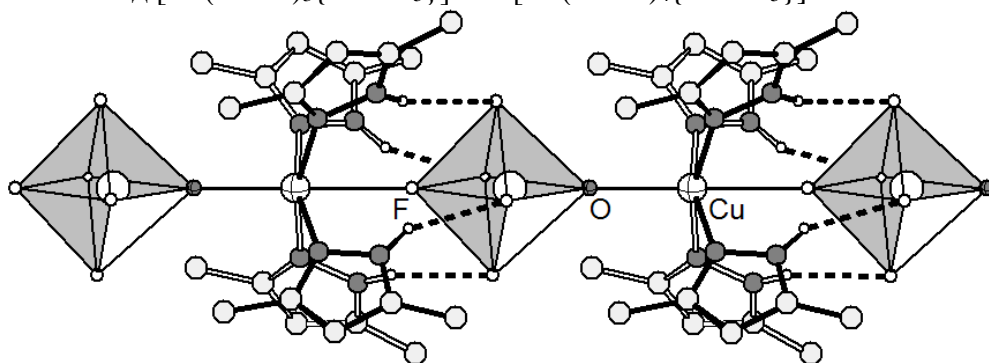
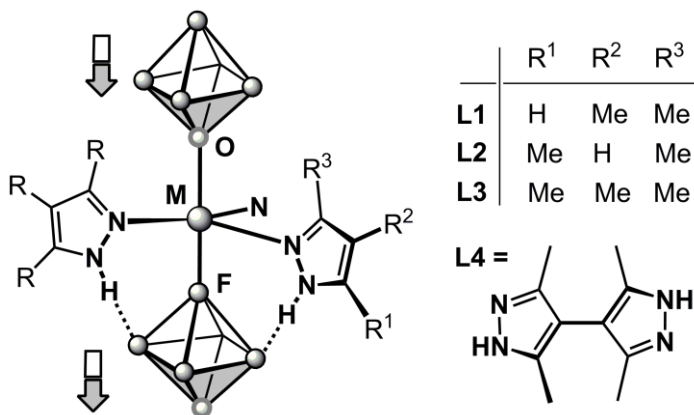
2. M. Barchak, A. Dabrowski, O.A. Dudarko, Yu.L. Zub // *Pol. J. Chem.* – 2007, 81. – P. 475-483.

ДИЗАЙН ПОЛЯРНОЇ НЕОРГАНІЧНОЇ СТРУКТУРИ В КОМПЛЕКСАХ $\text{Cu}[\text{MOF}_5]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) З ПІРАЗОЛАМИ

Шарко А.В., Домасевич К.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; anv.sharko@gmail.com

Особливістю будови оксофторидних аніонів $[\text{M}^{\text{V}}\text{OF}_5]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) є зсув ЦА з центра октаедра, що призводить до виникнення дипольного моменту. Узгоджена орієнтація таких октаедрів у просторі та накладання індивідуальних диполів визначає полярну структуру кристалів і їх важливі оптичні та електричні властивості. Для отримання таких матеріалів важливо знайти способи включення $[\text{M}^{\text{V}}\text{OF}_5]^{2-}$ у полімерну структуру та уникнення компенсації дипольних моментів за рахунок позиційного розупорядкування. В роботі представлено синтез та результати систематичного дослідження кристалічної структури координаційних сполук $\text{M}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{V}}\text{OF}_5]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}$; $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) з піразолами. Поєднання N- та NH-функцій лігандів забезпечує координацію до ЦА та утворення зв'язку $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ з оксофторидним аніоном. Сильні водневі зв'язки та стеричні взаємодії з 3- та 5-замісниками визначають узгоджену орієнтацію полярних октаедрів $[\text{M}^{\text{V}}\text{OF}_5]^{2-}$ в координаційних ланцюгах на основі 3,5-диметил- (L^1) та 3,4,5-триметилпіразолу (L^3), що мають склад $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^3)_3\{\text{M}^{\text{V}}\text{OF}_5\}]$ або $[\text{Cu}(\text{L}^1/\text{L}^3)_4\{\text{M}^{\text{V}}\text{OF}_5\}]$:



В той же час ізомерний 3,4-диметилпіразол (L^2) такого впливу не виявляє, утворений ним полімер $[\text{Cu}(\text{L}^2)_4\{\text{TaOF}_5\}]$ містить позиційно розупорядковані аніони. У випадку 3,5-диметилпіразолу, умови кристалізації визначають утворення молекулярного комплексу $[\text{Cu}(\text{L}^1)_4\{\text{NbOF}_5\}]$ або одновимірного полімеру такого ж складу, що при нагріванні зазнає фазового переходу з деполімеризацією. Наявність в молекулі ліганду двох піразольних функцій дозволяє поєднати полярні неорганічні ланцюги у тривимірну структуру. Комплекси біпіразолу L^4 утворюють ґраткові клатрати $\{[\text{Cu}(\text{L}^4)_2\{\text{NbOF}_5\}]\cdot\text{G}\}_n$, що кристалізуються в хіральних просторових групах і виявляють декілька структурних типів залежно від розміру молекули включеного гостя (від тіофену і бензолу до галогенованих бензолів і нафталінів). Результати роботи демонструють оригінальний підхід до синтезу полярних кристалів, надають перші приклади узгодженої орієнтації полярних октаедрів $[\text{M}^{\text{V}}\text{OF}_5]^{2-}$ в координаційних ланцюгах, полімеризаційної ізомерії координаційних сполук та фазового переходу координаційних полімерів із зміною вимірності структури.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРОНЦІЙВІСНИХ ФОСФАТІВ ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ТИПУ

Шаталова А.В., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; assya155@gmail.com

На сьогодні питання захисту навколишнього середовища від негативного впливу радіаційного забруднення шляхом безпечної і економічно вигідної утилізації радіоактивних відходів є надзвичайно актуальним. Важливим є пошук стійких кристалічних матриць, формування яких супроводжувалося б вилученням та подальшим зв'язуванням радіоактивних іонів у тому числі і стронцію.

В даній роботі представлено результати дослідження можливості утилізації стронцію в складі складних фосфатів лангбейнітового типу, як одних із найперспективніших в даному аспекті стійких матриць. Із використанням методу твердофазного синтезу розглянуто особливості гетеровалентного заміщення атомів в матриці $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$, як в каркасоформуючих позиціях (атомів титану), так і в порожнинних (атомів калію).

Так, формування твердих розчинів загального складу $\text{K}_{1+2x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ передбачало реалізацію заміщення атомів в каркасоформуючих позиціях за принципом $x\text{Ti}^{4+} + \square \rightarrow x\text{Sr}^{2+} + 2x\text{K}^+$ (\square - вакансії у катіонній підгратці), що було досліджено для значень $x = 0,25$ та $0,50$. А утворення фосфату $\text{K}_{0,5}\text{Sr}_{0,25}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ є можливим лише при частковому заміщенні атомів калію стронцієм ($2x\text{K}^+ \rightarrow x\text{Sr}^{2+} + \square$) з формуванням вакансій в катіонній підгратці. Синтезовані фосфати охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

Для синтезованого ряду твердих розчинів $\text{K}_{3-2x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ за даними порошкової рентгенографії встановлено, що вже незначне заміщення атомів калію атомами стронцію ($x = 0,25$) сприяє стабілізації лангбейнітового типу каркасу. Так, фосфат $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ належать до моноклінної сингонії (пр. гр. $C2/c$, розраховані параметри комірки $a = 16,303 \text{ \AA}$, $b = 9,463 \text{ \AA}$, $c = 16,691 \text{ \AA}$, $\beta = 118,39^\circ$), а фосфати $\text{K}_{3-2x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0,75$ та $1,0$) кристалізуються в кубічній сингонії (пр. гр. $P2_13$, а розраховані параметри комірок знаходяться в межах значень $a = 9,78\text{-}81 \text{ \AA}$).

Таким чином, одержані результати дослідження особливостей гетеровалентного заміщення атомів у титан- чи ферумвмісних лангбейнітових матрицях атомами стронцію показало перспективи їх застосування для утилізації стронцію. Порівняння характеру взаємодії в досліджених системах виявило переваги застосування ферумвмісних систем, що полягає у необхідності порівняно нижчих температур та скорочення часу температурної експозиції (5 годин) для синтезу монофазних фосфатів лангбейнітового типу (близько 800°C).

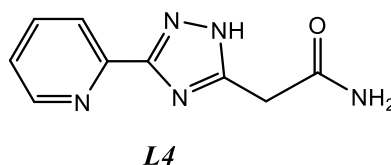
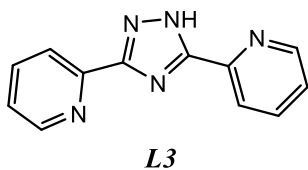
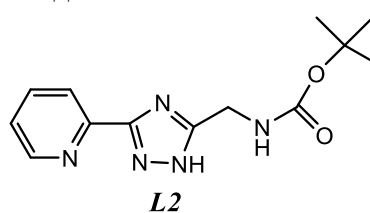
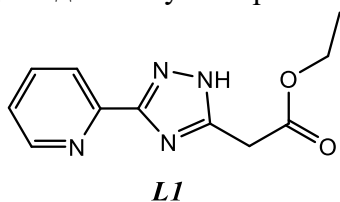
СИНТЕЗ ТРИКАРБОНІЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ РЕНІУ(І) З ПОХІДНИМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛУ

Харлова М.І., Пілецька К.О., Штеменко О.В.

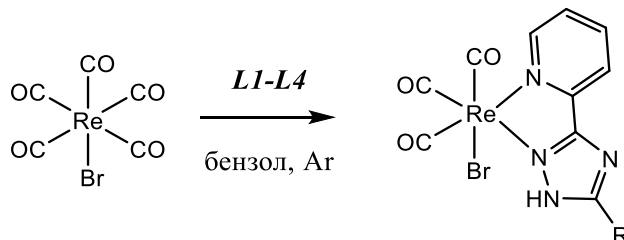
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
49005, Дніпро, просп. Гагаріна, 8

Хімія координаційних сполук ренію та технецію в останні роки набула широкого розвитку. Це пов'язано з цілою низкою властивостей цих речовин, що можуть бути використані не тільки у техніці, а й в медицині.

Трикарбонільні комплекси ренію з загальною формулою $fac-[Re(CO)_3(N^{\wedge}N)]$ (де $N^{\wedge}N$ – нітрогеновмісний гетероциклічний ліганд) кінетично стабільні і мають люмінесцентні властивості з великим терміном життя, високу фотостабільність і значний зсув Стокса, що роблять ці комплекси ідеальними кандидатами для візуалізації біологічних процесів. Для досліджень були обрані наступні ліганди:



Нові комплексні сполуки одержували відповідно до схеми:



Синтез нових сполук проводили наступним чином: у колбу вносили $[Re(CO)_5Br]$ та ліганд, розчиняли у бензолі та кип'ятили зі зворотнім холодильником у атмосфері аргону протягом 4 годин. Після розчин охолоджували та випаровували. В результаті отримували комплекси у вигляді жовтого порошку, які добре розчинні у метанолі, ацетоні, дихлорметані, обмежено розчинні у інших полярних розчинниках, нерозчинні у воді та органічних неполярних розчинниках.

Комплекси проаналізовано за допомогою ІЧ, ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії. За результатами проведених досліджень підтверджено склад комплексів, що відповідає формулам $[ReBr(C_{11}H_{12}N_4O_2)(CO)_3]$, $[ReBr(C_{13}H_{17}N_5O_2)(CO)_3]$, $[ReBr(C_{12}H_9N_5)(CO)_3]$, $[ReBr(C_9H_9N_5O)(CO)_3]$, відповідно, та встановлено їх будову.

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

*Робота секції «Органічна хімія» присвячена
125-річчю створення кафедри органічної хімії
(1891–1892 навч.р.)*

та

*100-річчю від дня народження
Федора Семеновича Бабичева (1917–2000),
відомого вченого в галузі органічної хімії,
лауреата Державної премії України,
академіка НАН України*

КАФЕДРИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ 125 РОКІВ

Кафедра органічної хімії, одна з найстаріших на хімічному факультеті, заснована в 1891-1892 навч. рр., а її першим завідувачем був д.х.н., проф. Реформатський С.М. (з 1891р. по 1934р.).

Сьогодні кафедра органічної хімії є однією з провідних кафедр хімічного факультету. До її професорсько-викладацького складу входить 12 викладачів (5 професорів, 5 доценти та 2 асистенти). Наукові дослідження на кафедрі проводяться в галузі синтезу та дослідження фізико-хімічних особливостей нітрогено-, оксигено- та сульфуровмісних гетероциклічних сполук та аналогів природних гетероциклів (флавонів, ізофлавонів, кумаринів) та карбоциклів, які знаходять широке практичне застосування.

Досягнення кафедри органічної хімії



За останні 5 років співробітники кафедри отримали премії та стипендії:

- ✓ Премія НАН України ім. А.І. Кіпріанова
- ✓ Премія Президії НАН України для молодих вчених
- ✓ Стипендія Кабінета Міністрів України для молодих вчених

Опубліковано понад **200** наукових статей у рейтингових міжнародних виданнях (2014-2016)

За останні 5 років студенти та аспіранти кафедри отримали стипендії та премії:

- Премія НАН України за кращу наукову роботу серед студентів
- Стипендії Верховної Ради України
- Стипендії Київського міського голови
- Стипендія ім. проф. С.М. Реформатського
- Стипендії від стипендіальної програми «Завтра.ua»
- Стипендія університету м.Анже (Франція)
- Гранти посольства Франції
- Гранти по програмі «Еразмус»
- Гранти по програмі «100+100»

Про історію створення, видатних співробітників та випускників, навчання та наукові напрямки, публікації та життя кафедри Ви можете дізнатись з нашого сайту <http://organic.chem.univ.kiev.ua/>

ДО 100-РІЧЧЯ ФЕДОРА СЕМЕНОВИЧА БАБИЧЕВА

Федір Семенович Бабичев – професор, академік НАН України, заслужений діяч науки і техніки, лауреат Державної премії України. Коло його наукових інтересів – розвиток хімії гетероциклічних сполук, зокрема, бензотіазолу, тіазолу, ізоіндолу, конденсованих ароматичних і неароматичних гетероциклів зі спільним для циклів атомом Нітрогену. У науковій творчості Ф. С. Бабичева вдало поєднувались мистецтво органіки-синтетика і фахівця з ідентифікації просторово складних молекулярних структур фізичними методами дослідження та спектроскопії.

Народився Ф.С. Бабичев 28 лютого 1917 року на Слобожанщині (с. Бобрикове Ровеньківського р-ну Луганської обл.). Після закінчення місцевої школи (1936 р.) поступив на хімічний факультет Київського університету, який закінчив в 1944 році. Пройшов шлях від завідуючого хімічним складом до декана хімічного факультету. В 1948 р. захистив кандидатську дисертацію за матеріалами дослідження метиленових основ ряду похідних тіазолу. В 1965 р. захистив докторську дисертацію за темою «2-Бензтиазолилалкил(арил)-карбоновые кислоты и синтезы из них гетероциклов с мостиковым атомом азота». З 1967 р. професор кафедри органічної хімії. На протязі 1968-1978 років декан хімічного факультету, 1971 – 1988 років – завідувач кафедри органічної хімії. В 1973 р. обраний академіком НАН України; в 1978–1988 роках – віце-президент НАН України. З 1988 року радник Президії НАН України.

Діяльність Ф.С. Бабичева як ученого, організатора науки, видатного педагога високо оцінена державою. В 1985 році присуджена премія НАН України імені Л.В. Писаржевського за монографію "Химия изоиндола" (разом з Ковтуненко В.О.); в 1995 році присуджена премія НАН України імені А.І. Кіпріанова за цикл праць "Синтез та реакційна здатність сполук ряду ізоіндолу та ізохіноліну" (разом з Ковтуненко В.О. та Киселем В.М.); в 1998 році присуджена Державна премія з науки та техніки за цикл праць "Молекулярний дизайн гетероциклічних сполук" (разом з Воловенко Ю.М. та Ковтуненко В.О.). З 1994 року Соросівський професор. У 1997 р. присвоєно почесне звання "Заслужений діяч науки і техніки України".

Тривалий час читав загальний курс органічної хімії та спецкурс «Стереохімія органічних сполук». Автор 394 наукових публікацій (з них понад 100 авторських свідоцтв), трьох монографій та 6 літературних оглядів. Виховав двох докторів та понад 30 кандидатів наук. У 1980-1988 роках обирався депутатом Верховної Ради УРСР X та XI скликань. Тривалий час був заступником головного редактора видавництва української енциклопедії.

Помер Федір Семенович 28 квітня 2000 року. Поховано його у Києві на Байковому цвинтарі.

Більше інформації про життя, наукову та громадську діяльність Вченого, а також показчик друкованих праць з науковим доробком можна знайти в книгах:

1. Федір Семенович Бабичев до 100-річчя від дня народження. Київ – 2017.
2. Федір Семенович Бабичев. Бібліографія вчених України. Київ: «Наукова думка» - 1999.

THE EFFECT OF ENHANCED CONJUGATION IN TERPYRIDINE LIGANDS ON NO·-RELEASE FROM RUTHENIUM-NITROSYL COMPLEXES

Bukhanko V.^{1,2}, Leon-Rojas A.F.³, Lacroix P.G.², Sasaki I.², Voitenko Z.V.¹, Malfant I.² Farfan N.³

¹ Taras Shevchenko National University of Kiev

64/13, Volodymyrska Street, Kyiv, Ukraine, 01601; valerkabu@gmail.com

² Laboratoire de chimie de coordination, 205 route de Narbonne, Toulouse, France 31400

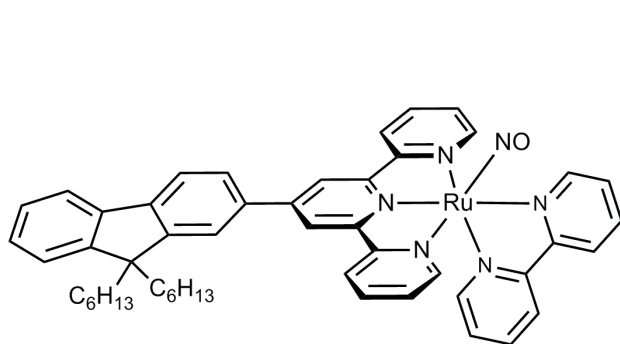
³ Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México, CDMX, Mexique

Targeted delivery of nitric oxide in living organisms is complex but rather important object of research. The release of this gasotransmitter in biological system in a controlled manner allows to influence deeply the processes that take place in it. Blood pressure fluctuation, cell fission and apoptosis could be a few examples of them.

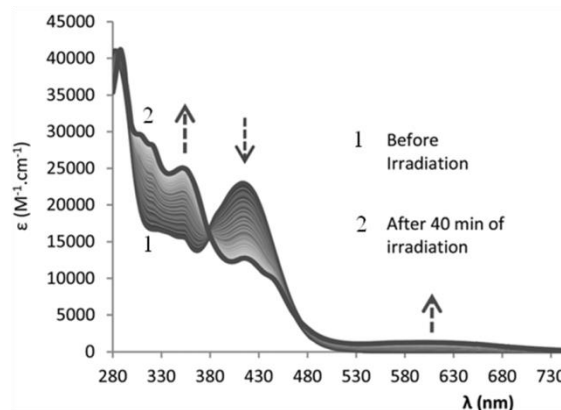
Being able to release NO under irradiation exclusively, ruthenium-nitrosyl complexes appear to be interesting especially for adjustable release of nitric oxide. Changing of the present polydentate organic ligand in the structure gives ability to gradual altering of the charge transfer toward Ru-NO bond that is considered as the first step in the NO-release process.

The effect of ligand modification on the liberation of NO in ruthenium-nitrosyl complex is the object of the present research. Having taken as a reference the complex $[\text{Ru}(\text{FT})\text{bpy}(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ (**Fig.1, a**), where FT is 4'-(9,9-dihexyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine, we modified the FT moiety in order to increase its donating character. First of all enhancing of the conjugation between the donating fluorenyl and withdrawing (Ru-NO) moieties could be done to sufficiently improve the charge transfer to the last one. For this purpose two ligands with double and triple bonds between two parts were obtained.

Thus new ruthenium-nitrosyl complexes were synthesized and their ability to release NO-radical under irradiation was investigated (**Fig.1, b**). The complexes were studied computationally as well, within the framework of density-functional theory (DFT).



a)



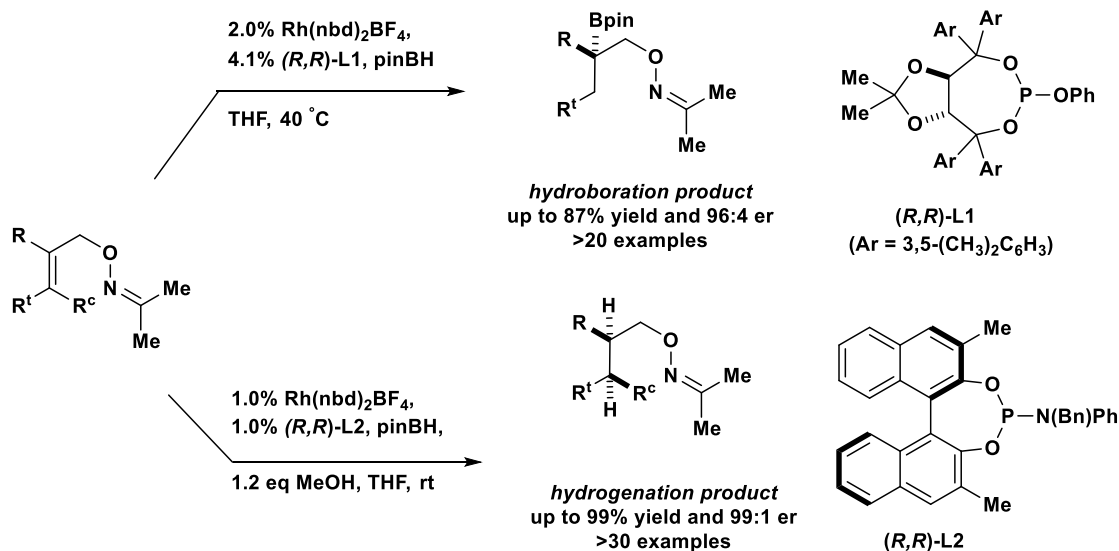
b)

Fig.1. a) Cationic part of the complex $[\text{Ru}(\text{FT})\text{bpy}(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$, b) Evolution in UV-vis spectrum of $[\text{Ru}(\text{FT})\text{bpy}(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$ acetonitrile solution under its irradiation at 405 nm.

OXIME-DIRECTED CATALYTIC ASYMMETRIC HYDROBORATION AND HYDROGENATION

Shoba V.M.¹, Takacs J. M.

¹ Department of Chemistry, University of Nebraska–Lincoln
Lincoln, Nebraska 68588-0304, United States



Both catalytic asymmetric hydroboration (CAHB) and catalytic asymmetric hydrogenation (CAH) have been studied for more than 30 years [1-3]. However, previously developed methods still have significant limitations, which should be addressed. Products of CAHB – chiral boronic esters are useful intermediates in asymmetric synthesis, since the C–B bond can be stereospecifically converted to C–O, C–N or C–C bonds. A multitude of primary and secondary boronic esters have been successfully prepared via CAHB, but the preparation of chiral tertiary boronic esters via CAHB is limited to aryl substituted structures only [4]. We have recently reported the oxime ether-directed CAHB of alkyl-substituted methylenedioxy and trisubstituted alkene substrates leading to the formation of chiral tertiary boronic esters (up to 87% yield and 96:4 er) [5]. The utility of the method is demonstrated with several examples. Studies into the oxime ether-directed CAHB led to another unexpected discovery. The addition of a proton source (MeOH, PhOH, H₂O, etc) or H₂ to the reaction mixture leads to exclusive formation of the hydrogenation product. Extensive screening of different ligands and optimization of reaction conditions led to the development of a new highly efficient CAH method which works very well for various aryl and alkyl di-, tri- and tetrasubstituted alkenes [6]. To our knowledge, this represents the first reported enantioselective hydrogenation of all alkyl-tetrasubstituted alkenes. Interestingly, for substrates with multiple C=C bonds only the more proximal alkene (with respect to oxime ether group) is reduced. Two small natural products (–)-lasiol and (–)-enterodiol were prepared using this new hydrogenation methodology.

1. Crudden, C. M.; Edwards, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 24, 4695–4712.
2. Carroll, A. M.; O’Sullivan; T. P. Guiry, P. *J. Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 609–631.
3. Woodmansee D. H.; Pfaltz, A. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7912–7916.
4. Hu, N.; Zhao, G.; Zhang, Y.; Liu, X.; Li, G.; Tang W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6746–6749.
5. Shoba, V. M.; Thacker, N. C.; Bochat, A. J.; Takacs, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 1465–1469.
6. Shoba, V. M.; Takacs, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, DOI: 10.1021/jacs.7b02581.

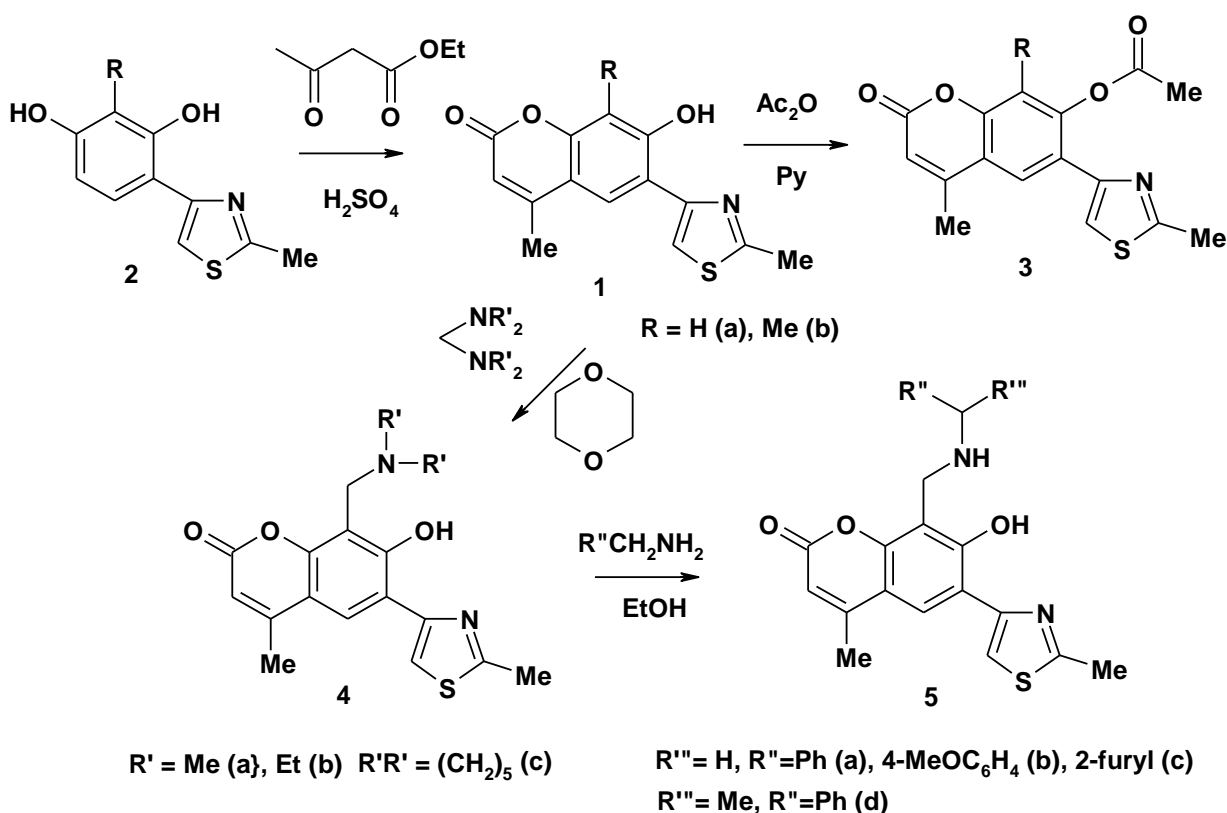
СИНТЕЗ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОХІДНИХ 7-ГІДРОКСИ-6-ТІАЗОЛІЛКУМАРИНІВ

Абдуллаєв Е.Н., Шокол Т.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13
e-mail: abdullaev-emir@mail.ru

Відомо, що тіазолілкумарини володіють протизапальною та бактеріостатичною активністю, проте кумарини з тіазольним замісником у положенні 6 описані лише у двох роботах [1, 2].

Нами синтезовані 7-гідрокси-6-(2-метил-1,3-тіазол-4-іл)-4-метилкумарини **1** з 4-(2-метил-1,3-тіазол-4-іл)-1,3-бензендіолів **2** та ацетооцтового естеру в присутності сірчаної кислоти за реакцією Пехмана.



Сполуки **1** були піддані подальшим модифікаціям. Ацилюванням сполук **1** за допомогою оцтового ангідриду в піридині отримані 7-ацетоксикумарини **3**.

За реакцією Манніха з кумарину **1a** і бісдіалкіламінометанів були отримані 8-діалкіламінометил-7-гідроксикумарини **4**. Переамінування сполуки **4a** (гет)арилметіаминами в спирті або діоксані привело до основ Манніха **5**.

1. Velpula R., Gondru R., Velivera Y. Synth. Commun. – 2015. – Vol. 45, №5. – P. 588-595.
2. Thakar K.A., Manjarankar N.R. J. Indian Chem. Soc.- 1971.- Vol. 48.- P. 621-624.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 7-ГІДРОКСИ-4-МЕТИЛ-6-ГЕТАРИЛ-2H-ХРОМЕН-2-ОНІВ

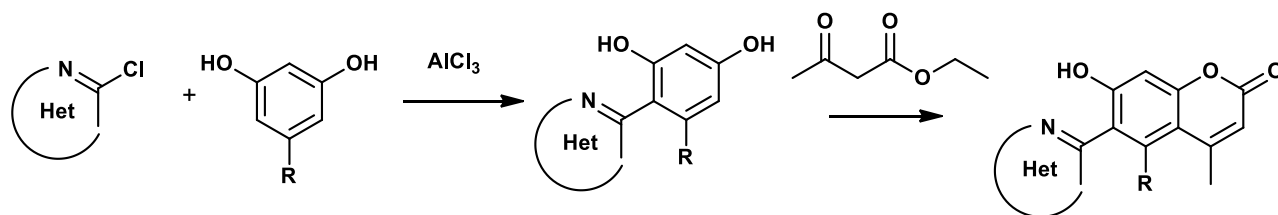
Азарков В.Г., Шабликіна О.В., Іщенко В.В., Хиля В.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; chem1k@ukr.net

Кумарини давно відомі своєю біологічною активністю [1] та флуоресцентними властивостями. Введення в такі системи хромофорів збільшує здатність молекул до флуоресценції. Однією з основних вимог до таких структур є планарність. Нашою метою було створення таких кумаринів, планарність яких залежала б від середовища. Вирішити цю проблему можна, використовуючи водневий зв'язок між гетероатомом азоту та сусідньою ОН групою. Відомо, що такі водневі зв'язки значно підвищують планарність, а отже здатність молекули до флуоресценції [2].

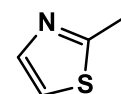
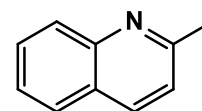
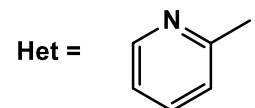
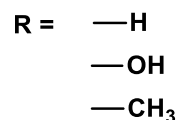
В літературі є небагато прикладів 6,7-гетарилзаміщених кумаринів [3], але викликають інтерес саме ці положення замісників. Більші кут та відстань між хромофорами дають змогу підсилити флуоресцентні властивості.

Для одержання 6,7-заміщених кумаринів ми обрали двостадійний синтез, наведений нижче. Структура продуктів підтверджена за допомогою ЯМР H^1 , C^{13} а також методом LC/MS.



При зміні температури та кислотності середовища можливе послаблення водневого зв'язку, що призводить до зменшення вкладу планарної структури, та, відповідно, впливає на здатність до флуоресценції.

Такі реагенти в перспективі можна буде тестувати у біологічних рідинах або навіть у клітинах, де потребується точне вимірювання параметрів. А комплекси таких кумаринів з металами можуть використовуватись як OLED [4].



1. Gopalakrishnan Aridoss, Bo Zhou, David L. Hermanson, Nicholas P. Bleeker, and Chengguo Xing, *J. Med. Chem.*, **55**, pp. 5566–5581, (2012)
2. V. S. Moskvina, A. A. Ishchenko and V. P. Khilya, *Optics and Spectroscopy*, **Vol. 112**, No. 4, pp. 506–513, (2012)
3. V. S. Moskvina, A. A. Ishchenko and V. P. Khilya, *Chemistry of Natural Compounds*, **Vol. 48**, No. 5, November, (2012)
4. Mikhail E. Burin et al., *Org. Electron*, **13**, pp. 3203-3210 December, (2012)

ЕЛЕКТРОФЛУОРОХРОМІЯ КАТІОННИХ ТА ЦВІТТЕРІОННИХ ФЛАВОНОЛІВ ПРИ АГРЕГАЦІЇ З АДЕНОЗИН-5'-ТРИФОСФАТОМ У ВОДНОМУ БУФЕРІ

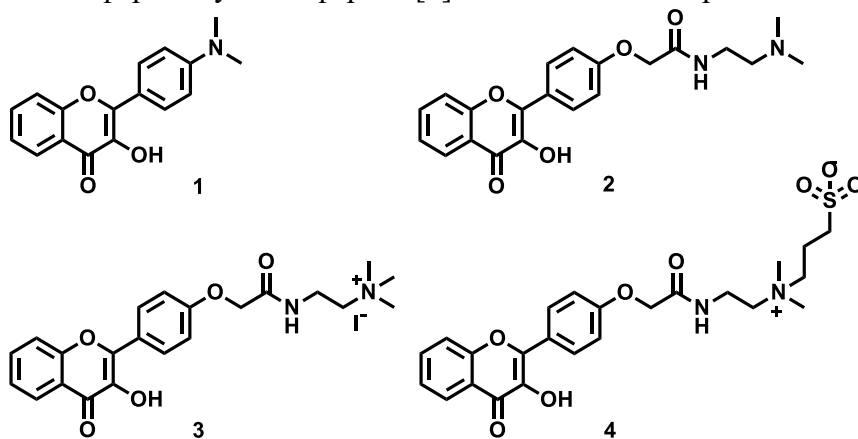
Бугера О.І.¹, Андреюк Б.Л.^{1,2}, Пивоваренко В.Г.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: golowanowa@gmail.com

² Laboratoire de Biophotonique et Pharmacologie, UMR 7213 du CNRS, Université de Strasbourg, Faculté de Pharmacie, 74 route du Rhin, 67401 Illkirch, France

Аденозин-5'-трифосфат (АТФ), являє собою універсальне джерело енергії і є сигнальним медіатором у біологічних процесах [1], що робить актуальною проблему визначення його локальних концентрацій у різних частинах клітини. Серед множини методів, розроблених для виявлення тетра-зарядженого аніону АТФ [2,3] флуоресцентні зонди займають провідні позиції. Проте, досі питання флуоресцентного виявлення АТФ у клітинних органелах або у позаклітинному середовищі не вирішено на достатньому рівні. Застосування тест-систем на основі ферменту люциферази [4] лише частково вирішило цю проблему.



Синтезовані нами три нові флавоноли **2-4**, що містять катіонні та цвіттеріонні групи демонструють гіперхромізм при зв'язуванні з аніоном АТФ, на відміну від незарядженого 4'-диметиламінофлавонолу **1**, котрий проявляє гіпохромний ефект. Ця відмінність свідчить про те, що барвники **2-4** мають іншу ніж флавонол **1** орієнтацію хромофору відносно АТФ у комплексі. В спектрах флуоресценції усіх барвників у присутності АТФ з'являється нова смуга комплексу з АТФ. Форма та положення максимуму у спектрі збудження флуоресценції комплексу суттєво інші, ніж у спектрі поглинання, що вказує на сильну зміну квантового виходу флуоресценції для різних популяцій комплексу барвник-АТФ. Такий ефект є результатом сильної стабілізації флуорофору барвника в електростатичному полі АТФ. Підраховано, що близько 16% популяції барвника **1** піддається електрохромному впливу АТФ, в той час як у випадку барвників **2-4** під впливом перебуває значно менша частина (біля 5-8%) популяції. Видимі константи стабільності, отримані для комплексів барвник-АТФ, перебувають у межах 10^3 л моль⁻¹ для катіонних барвників **2-4** і на один порядок нижче для не-зарядженого **1**. Присутність катіонної групи забезпечує стабілізацію комплексу барвник-АТФ на 2 ккал моль⁻¹.

1. Kuester, E., Traugott, G. et al. Adenosine Triphosphate: Chemical Properties, Biosynthesis and Functions in Cells. Nova Science Pub Inc, 2013, P. 231.
2. Hargrove A.E., Nieto S. et al. Artificial receptors for the recognition of phosphorylated molecules. Chem Rev. 2011, 111, P. 6603-782.
3. Zhou Y, Xu Z et al. Fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of nucleotides, FAD and NADH: highlighted research during 2004-2010. Chem Soc Rev. 2011, 40, P. 2222-35.
4. Leach F.R. ATP Determination with Firefly Luciferase. J. Appl. Biochem., 1981, 3, P. 473-479.

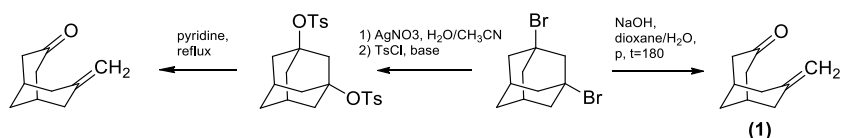
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ 3-МЕТИЛЕНБІЦКЛО[3.3.1]-НОНАНОНУ-7

Буряк Д.В., Вівденко Г.К., Левандовський І.А.

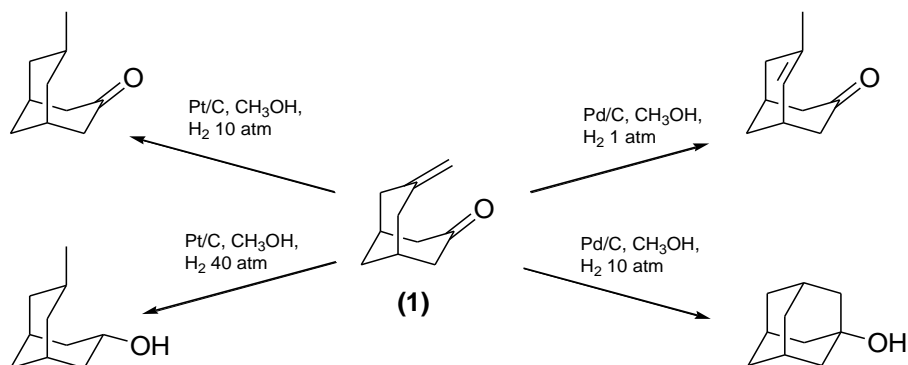
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4
buryak_dasha@mail.ru, lia@xtf.kpi.ua

Дослідження фізико-хімічних властивостей оксигеновмісних похідних адамантану та структурно пов'язаних із ними похідних біцикло[3.3.1]нонану розширюють уявлення хіміків про процеси ізомеризації, фрагментації, сольволізу та оптичної активності. Отримані знання можуть бути використанні при синтезі біологічно-активних речовин, зокрема противірусних препаратів, а також регуляторів холінореактивних систем організму.

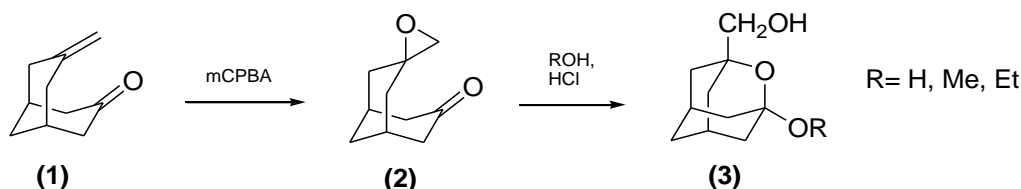
На першому етапі досліджень нами було перевірено два описані методи синтезу 3-метилєнбіцикло[3.3.1]нонанону-7(1). Виявилось, що найбільш перспективним з препаративної точки зору є синтез з використанням автоклаву.



Хімічні властивості 3-метилєнбіцикло[3.3.1]нонанону-7 було досліджено в реакціях каталітичного відновлення за різних умов та використанням різних каталізаторів.



Також було з 3-метилєнбіцикло[3.3.1]нонанону-7 дією *мета*-хлорнадбензойною кислотою було синтезовано окис 3-метилєнбіцикло[3.3.1]нонанону-7 (2) та досліджено його реакційну здатність в кислих умовах.



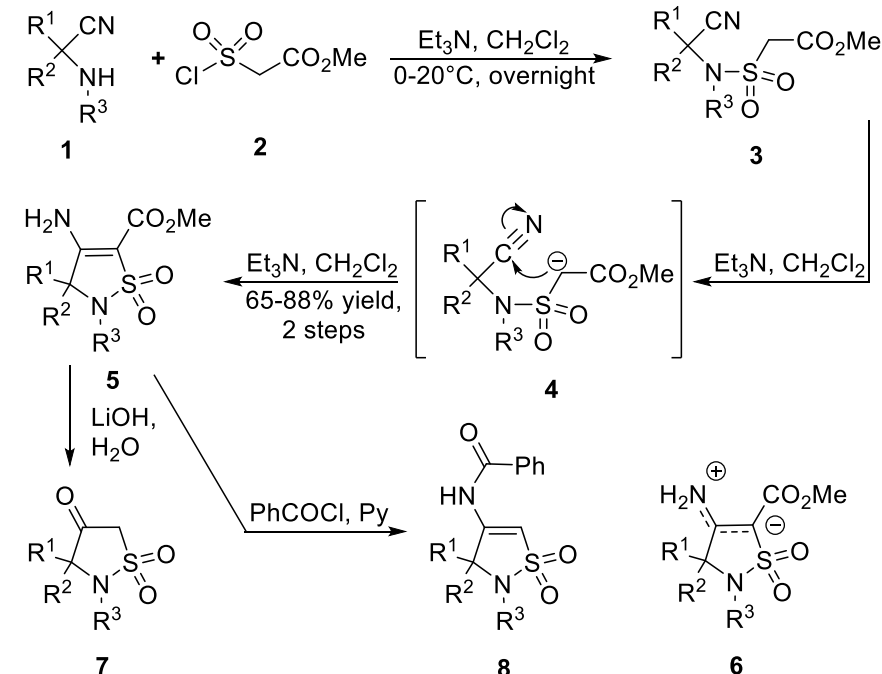
ОДНОСТАДІЙНИЙ СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕТИЛ-4-АМІНО-2,3,3-ТРИЗАМІЩЕНИХ-1,1-ДИОКСО-2,3-ДИГІДРО-1H- -1λ⁶-ІЗОТІАЗОЛ-5-КАРБОКСИЛАТІВ

Ващенко Б.В., Добриденєв О.В., Воловенко Ю.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; vastshenko@gmail.com

Серед перспективних методів сучасної медичної хімії всесвітнього визнання набула біоізоостерна заміна в синтезі міметиків – потужний шлях до підвищення активності, біорезистентності, фармакокінетики, селективності новітніх лікарських засобів. Біоізоостерними аналогами амідної складової у багатьох біологічно активних природних та синтетичних сполуках виступають сульфонаміди, передусім циклічні аналоги – сультами, які слугують білдинг-блоками для подальших модифікацій. Протягом багатьох десятиріч сультами зарекомендували себе як біологічно та фізіологічно активні сполуки, що володіють потужними антибіотичними, противірусними та біостимулюючими властивостями, зокрема володіють цитотоксичною, мукотоксичною та фунгіцидною активностями, виступають інгібіторами росту пухлин та поширення метастаз, активно інгібують ферменти, як кінази так і фосфатази. Встановлено, що фармакологічна дія та активність залежать від структурних модифікацій і наявності фармакофорів: сприятливий вплив виявляють аміно- та алкоксикарбонільні групи, зв'язані із ізотіазолідін-1,1-діоновим скелетом.

Деякі мультистадійні методи синтезу алкіл-4-аміно-1,1-діоксо-2,3-дигідро-1H-1λ⁶-ізотіазол-5-карбоксилатів були описані раніше, однак, жоден «one-pot» синтез таких систем не був опублікований. Сульфонілювання амініонітрилів (1), продуктів реакції Штреккера, метил-2-(хлорсульфоніл)ацетатом (2) приводить до утворення сульфонамідів (3), які без виділення із реакційної суміші вступають у наступну стадію процесу – каталізованого основами формування карбаніонів (4) з подальшою циклізацією з утворенням метил-4-аміно-1,1-діоксо-1λ⁶-ізотіазолідін-5-карбоксилатів (5).



R¹ = Me, Et, Ph; R² = Me, Et, Ph; R¹ + R² = (CH₂)_n, n = 4-6; R³ = Me, Bn, Ph
даніми ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, ІЧ спектрів, результатами РСД та мас-спектрометріїю.

Був досліджений вплив стеричного фактору на вихід цільових сультамів (5). Досліджена реакційна здатність сультамів (5), пов'язана з їх високополярною будовою (6), їх перетворення у похідні (7) та (8).

Структура цільових сультамів (5) підтверджена

1. Brodney M.A., Efremov I.V., Helal C.J. et al. (2013) US Patent US2013150376
2. Stachel H.-D., Zimmer B., Eckl E. et al. (2005) *Helv Chim Acta* 88:1208
3. Schachtner J.E., Zoukas T., Stachel H.-D. et al. (1999) *J Heterocyclic Chem* 36:161

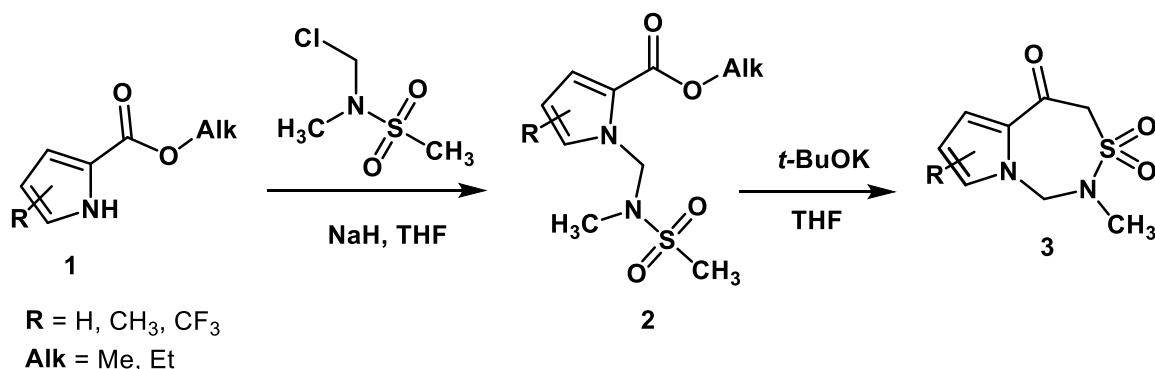
КОНДЕНСОВАНІ 1,2,4-ТІАДІАЗЕПІН-3,3-ДІОКСИДИ

Гись В.Ю., Мілохов Д.С., Воловенко Ю.М.

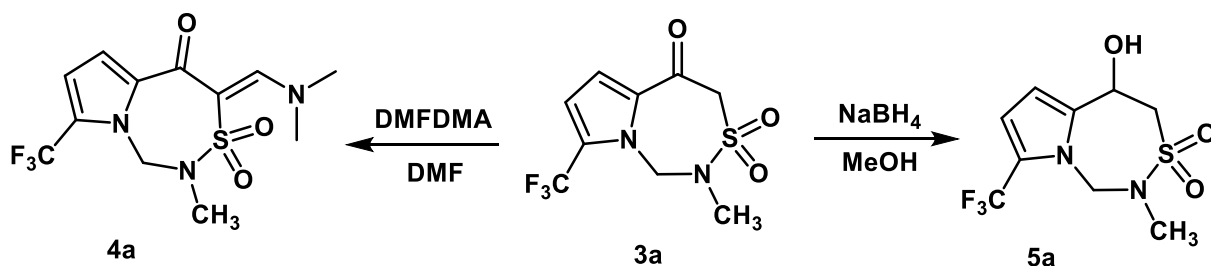
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; vaskos@i.ua

Сульфоніламідні похідні широко відомі як біологічно активні речовини. В тому числі у вигляді протипухлинних, протидіабетичних, антивірусних та інших препаратів. Циклічні сульфонаміди (сультами) все більше використовуються як лікарські препарати. Тому пошук зручних препаративних підходів до синтезу нових сультамів з подальшою можливістю дослідження їх біологічної активності є перспективним та актуальним завданням.

Нами був змодельований та проведений двохстадійний синтез ряду конденсованих 1,2,4-тіадіазепін-3,3-діоксидів **3** на основі заміщених 1*H*-пірол-2-карбоксилатів **1**. Досліджено вплив будови вихідних піролів **1** на перебіг реакції алкілювання та внутрішньомолекулярної циклізації отриманих сульфонамідів **2**.



З метою функціоналізації синтезованих 1,2,4-тіадіазепін-3,3-діоксидів **3** було вивчено реакційну здатність їх метиленової та карбонільної компоненти. Показано, що взаємодія 1,2,4-тіадіазепін-3,3-діоксиду **3a** з DMFDMA та боргідридом натрію приводить до утворення енаміну **4a** та спирту **5a**, відповідно.



Структура синтезованих сполук доведена фізико-хімічними методами: ІЧ, ¹H ЯМР, ¹⁹F ЯМР, ¹³C ЯМР спектроскопії, елементного аналізу та для деяких сполук за допомогою рентгеноструктурних досліджень.

СИНТЕЗ ТА ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ІЗОМЕРНИХ 3-ПІРИДИЛЦИКЛОБУТАН-1-ОНІВ

Демчук О.П.¹, Грищук О.В.², Ковтуненко В.О.¹

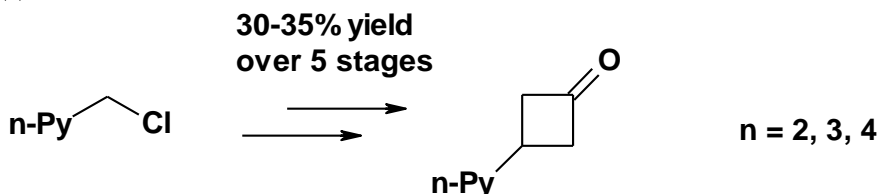
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

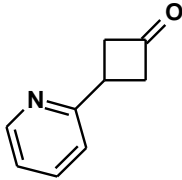
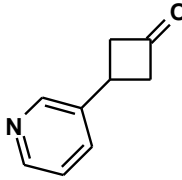
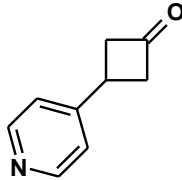
²Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23;
shounboud@gmail.com

Циклобутанони завжди привертали увагу дослідників в області органічної та біоорганічної хімії через їх значне напруження циклу, високу електрофільність карбонільного атома Карбону та фотохімічну активність [1], що зумовлює їх широке використання в органічному синтезі [2]. Зокрема, прохіральні циклобутанони знайшли своє застосування в синтезі лікарських препаратів на основі γ -бутиролактонів [3].

Метою нашого дослідження було розробити підхід до синтезу 3-піридилциклобутан-1-онів та дослідити вплив положення атома Нітрогену в піридиньому кільці на спектральні характеристики та фізичні властивості ізомерів.

Вихідними речовинами для синтезу вказаних сполук є комерційно доступні хлорметилпіридини.



	 1	 2	 3
¹ H ЯМР (400 MHz, CDCl ₃)	δ 8.57 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 7.60 (td, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.16 – 7.11 (m, 1H), 3.75 – 3.62 (m, 1H), 3.54 – 3.43 (m, 2H), 3.43 – 3.30 (m, 2H).	δ 8.54 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 8.46 (s, 1H), 7.58 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 3.70 – 3.60 (m, 1H), 3.56 – 3.44 (m, 2H), 3.27 – 3.14 (m, 2H).	δ 8.57 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 3.71 – 3.60 (m, 1H), 3.59 – 3.47 (m, 2H), 3.25 (m, 2H).
¹³ C ЯМР (126 MHz, CDCl ₃)	δ 206.58 , 162.07, 149.86, 136.55, 122.32, 121.88, 54.15, 30.30 .	δ 204.91 , 147.94, 147.40, 138.79, 133.79, 123.41, 54.23, 25.86 .	δ 204.98 , 152.46, 150.31, 122.00, 54.37, 28.05 .
T _{кип}	Вище 160°C розкладається	Вище 150°C розкладається	Вище 150°C розкладається
Overall yield	30%	35%	33%

Наведені дані свідчать, що найістотніші спектральні зміни спостерігаються при переході від сполуки **1** до **2**, і майже не відбуваються при переході від **2** до **3**. Найчутливішими до змін є атом Гідрогену в α -положенні (¹H ЯМР) та атом Карбону в α -положенні до піридинового кільця, а також Карбон карбонільної групи (¹³C ЯМР).

1. Belluš, D. and Ernst, B., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, Vol. 27, 797–827.
2. Lee Ruff E., Halton, B, *Advances in Organic Chemistry*, **1991**; Vol. 1, 167–213.
3. Rodríguez-Mata M., Lavandera I., Gotor-Fernández V., Gotor V., García-Cerrada S., Mendiola J., de Frutos Ó., Collado I., *Tetrahedron*, **2016**, vol. 72 (46), 7268-7275.

FACILE SYNTHESIS OF 3-(TRIFLUOROMETHYL)ADAMANTANE DERIVATIVES

*Yevheniia Y. Zhyhadlo¹, Alexander V. Gaidai¹,
Igor A. Levandovskiy¹, Andriy V. Bezdudny²*

¹ National Technical University of Ukraine

«Kiev Polytechnic Institute», 37 prospect Pobedy, Kiev, Ukraine, 03056

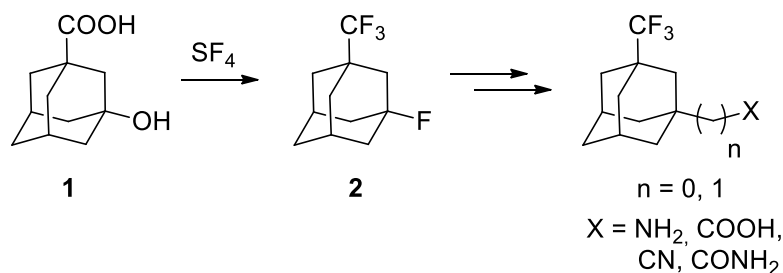
² Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences, 5 Murmanska st, Kiev, Ukraine

Adamantane derivatives are widely used in medicine as drugs with antiviral (rimantadine, amantadine, tromatadin) and neurological (memantine) activity [1]. Coincidentally, introduction of fluorine atoms in a molecule of a biologically active agent is often used to improve its pharmacokinetic and pharmacodynamic properties and to investigate the mechanism of its interaction with the host cell. This reveals requirement for the preparation of fluorine-containing adamantane derivatives.

However, synthetic approaches to bridgehead-functionalized (trifluoromethyl)adamantanes, developed to date, allow preparation of quite limited amount of compounds. Additionally, the reactions for their synthesis often proceed under very harsh conditions and the products are isolated with low to moderate yields [2, 3]. Here we present a convenient approach to some previously described (trifluoromethyl)adamantane derivatives and use this approach for the synthesis of novel compounds.

1-Fluoro-3-(trifluoromethyl)adamantane (**2**), obtained after the reaction of 3-hydroxyadamantane-1-carboxylic (**1**) acid with SF₄ with 95% yield on ~50-g scale, was found to be the unique substrate for the synthesis of diverse bridgehead-substituted (trifluoromethyl)adamantanes. First, presence of CF₃-group in both starting material and product makes it possible to monitor the reaction conversion using ¹⁹F NMR. Second, fluorine anion is weaker base than hydride ion, which makes it is much better leaving group in S_N1 reactions, that are used for the introduction of functional groups to the bridgehead positions.

Indeed, Koch-Haaf and Bott reactions of fluoride **2** proceeded smoothly affording 3-(trifluoromethyl)adamantane-1-carboxylic acid and previously unknown 3-(trifluoromethyl)adamantan-1-yl)acetic acid in 92% and 60% isolated yields respectively. Further functional group modifications in the carboxylic acid led to a series of known and novel (trifluoromethyl)adamantanes (amines, amide, and nitrile) in high yields. The obtained products may be interesting as potential bioactive compounds or drug precursors.



1. L. Wanka, K. Iqbal, P.R. Schreiner, The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives, *Chem. Rev.* 113(5) (2013) 3516-3604.
2. H. Duddeck, M. Spitzer, G. Bolte, Synthesen und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen trifluormethylsubstituierter Adamantane, *Liebigs Ann. Chem.* 1985(3) (1985) 545-554.
3. R. Feldhoff, A. Haas, M. Lieb, Darstellung von 1-amino-3-trifluormethyl-adamantan, *J. Fluorine Chem.* 49(2) (1990) 225-229.

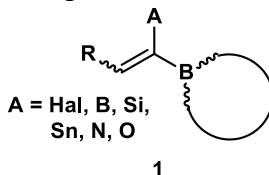
1-ГЕТЕРОЗАМІЩЕНІ ВІНІЛ MIDA БОРОНАТИ

Івон Є.М.^{1,2}, Войтенко З.В.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

² ТОВ НВП "Укроргсинтез", 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67, корп. 45
ivon_eugene@mail.ru

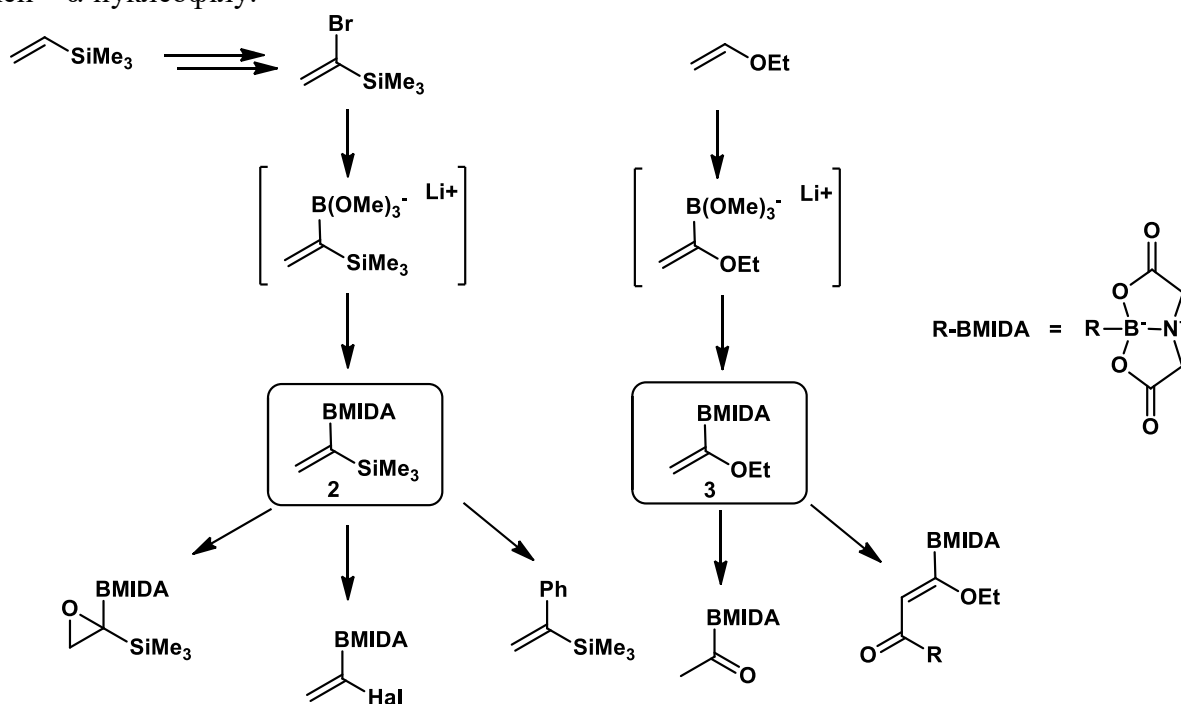
1-Гетеро-заміщені вінілборонати **1** набули широкої популярності за останнє десятиріччя завдяки можливості їх незалежної функціоналізації за трьома напрямками: алкенова компонента, гетероатом **A** та борильний замісник.



Відомо, що 1,1-диборил алкени виявляють характер гемінальних С-динуклеофілів, в той час як для Si-заміщених вінілборонатів перетворення за участю електрофілів менш досліджені. Основними методами одержання даних сполук є гідроборування відповідно заміщених алкінів та реакції за участю інтерелементних сполук, що не завжди є легкодоступними. Продуктами цих перетворень зазвичай є естери вінілборонових кислот, що є лабільними в багатьох хімічних перетвореннях.

Дана робота присвячена розробці нового ефективного метода синтезу двох нових Si-, та O-заміщених вініл MIDA боронатів **2** та **3** (MIDA – N-метилімінодиацетокси), що мають підвищену стійкість B-MIDA-фрагменту в порівнянні з естерами боронових кислот і, як наслідок, є більш перспективними універсальними будівельними блоками в органічному синтезі. Стратегія одержання даних сполук полягає у взаємодії відповідних вініллітійєвих сполук з естерами борної кислоти з наступним безпосереднім перетворенням ат-комплексів на MIDA боронати.

Було досліджено певні хімічні властивості сполук **2** та **3** в реакціях з електрофілами і з'ясовано, що похідна вінілового етеру **3** виявляє властивості β-нуклеофілу, а Si-заміщений алкен – α-нуклеофілу.



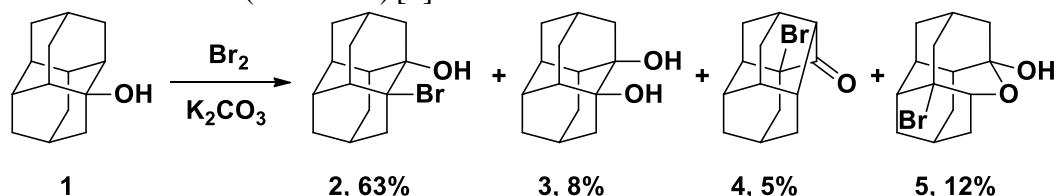
THE RETRO-BARBIER FRAGMENTATION-CYCLISATION EN ROUTE TO OKSADIAMANTANES

Kivernyk A. O., Pashenko A. E.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
03056, Kiev, Pobeda Ave 37; e-mail: kivernyk1@gmail.com

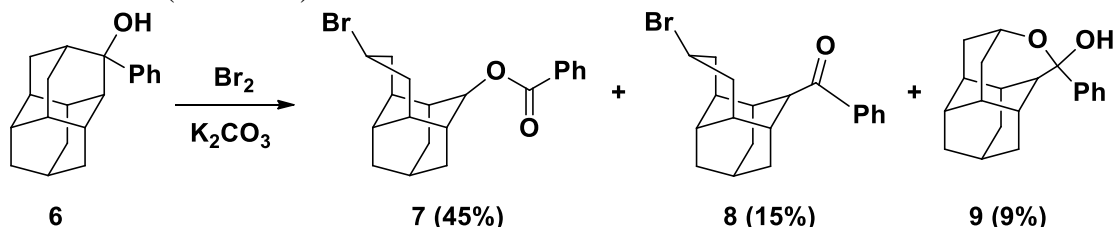
Diamantanes with partially open cage (structural analogues of the well-studied derivatives of bicyclo[3.3.1]nonane) are versatile precursors for a wide range of diamantane derivatives, including ones doped with heteroatoms (O, N, S, B), which are especially interesting for multiple applications because of dramatically changes in lattice electronic properties provided by dopants. Previously a number of oxadiamandoids, including 3-oksadiamantane were synthesized with high preparative yields [1]. Known literature methods for the synthesis of other heterodiamantanes are multistage, and provide poor yields (less than 10% overall yields) [2].

Retro-Barbier fragmentation reactions could be efficient approach to ring opening products for adamantane family cage hydrocarbons, as it has been shown previously for adamantane-1-ol [3]. However, treatment of 1-hydroxydiamantane (1) in similar conditions leads to products that preserve diamantine lattice (Scheme 1) [4].



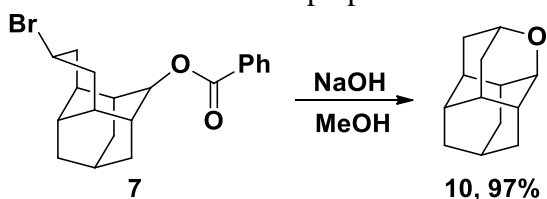
Scheme 1. Reaction of 1-hydroxydiamantane (1) with bromine.

Among synthetically available diamantine tertiary alcohols, 3-hydroxy-3-phenyldiamantane (6) appeared to be the most promising substrate for retro-Barbier ring opening reactions. Treatment of diamantanol 6 in Retro-Barbier conditions gave bromoester 7, bromoketone 8, and hemiketal 9 (Scheme 2).



Scheme 2. The Retro-Barbier reaction with 3-hydroxy-3-phenyldiamantane (6) as substrate.

The bromoester 7 undergo hydrolysis under basic conditions and gives oksadiamantanes (10) with good yield (Scheme 3). All new substances (7-9) were isolated preparative and fully characterized using combination of NMR technics. Synthesized fragmentation products are multipurpose building blocks which can be used for preparation of heterodiamantanes.



Scheme 3. Synthesis of oksadiamantanes (10).

1. Fokin, A. A. et al. *Org. Lett.* **2009**, 11 (14), 3068-3071.
2. Krishnamutry, V. V.; Fort, R. C., Jr. *J. Org. Chem.* **1980**, 46, 1388-1393.
3. Zhang, W. C.; Li, C. J., *J. Org. Chem.* **2000**, 65 (18), 5831-5833.
4. Fokin, A. A. et al. *Synthesis* **2017**, 49.

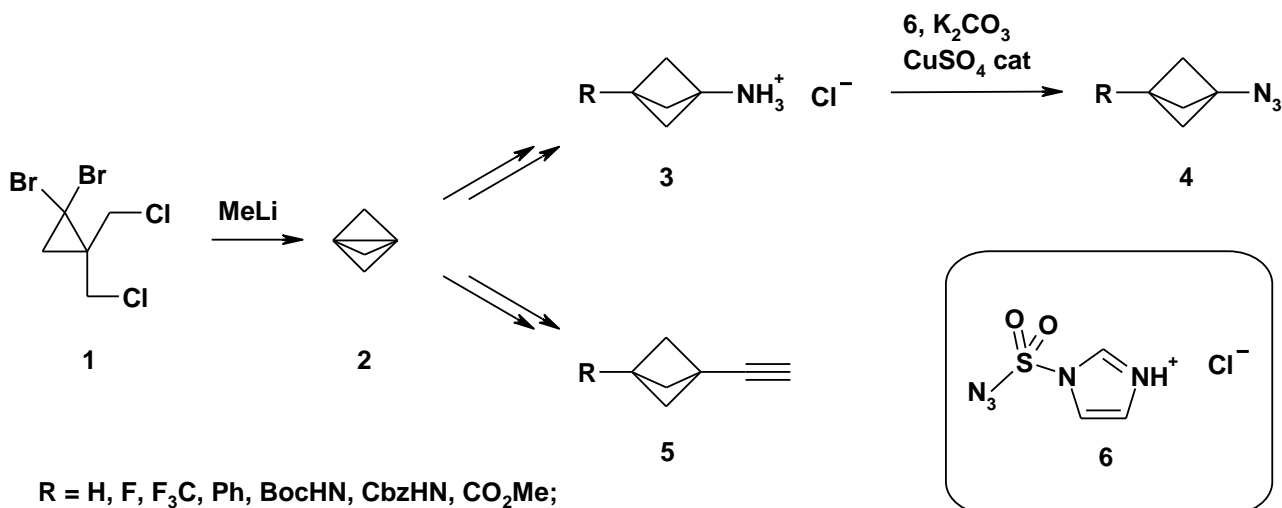
СИНТЕЗ АЗИДІВ ТА АЛКІНІВ НА ОСНОВІ КАРКАСУ [1.1.1]БІЦИКЛОПЕНТАНУ

Кохан С.О.¹, Тимцуник А.В.², Григоренко О.О.¹, Комаров І.В.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

² Enamine Ltd., 01103, г. Київ, вул. Матросова 23.
serk2@rambler.ru

Протягом останніх десятиліть у структурах сполук, що проходять клінічні дослідження, все частіше можна зустріти фрагменти, які нещодавно сприймалися тільки як хімічна екзотика без перспектив застосування. Одним з таких фрагментів є 1,3-дизаміщений [1.1.1]біциклопентан. Цей фрагмент просторово майже ідентичний пара-фенілену, і як було показано [1], заміна бензольного кільця на біциклопентан, не тільки не призводить до втрати біологічної активності, але і покращує фізико-хімічні характеристики біологічно активних речовин. На даний момент, відомі лише поодинокі приклади використання такої заміни, що пов'язано з малою доступністю похідних [1.1.1]біциклопентану.



Метою даної роботи є синтез азидів та ацетиленів на основі цього каркасу. Реакція [3+2]циклоприєднання за участі азидів та алкінів відносяться до «клик»-реакцій, тобто проходять чисто, швидко та з високими виходами. Таким чином, запропонована бібліотека сполук може бути використана для швидкого синтезу великої кількості нових похідних [1.1.1]біциклопентану методами комбінаторної хімії.

Виходячи з дибромциклопропану **1**, через проміжне утворення [1.1.1]пропелану **2**, за модифікованими літературними методиками було отримано гідрохлориди амінів **3**. Азиди **4** було отримано з високими виходами з амінів та їх солей **3** реакцією діазо переносу за участю реагенту **6**, при каталізі солями міді. Леткі азиди отримані у вигляді метанольних розчинів. Деякі азиди було введено в модельну реакцію мідь-каталізованого циклоприєднання до алкіну із утворенням 1,2,3-триазолів.

Для одержання ацетиленів **5**, відповідні [1.1.1]біциклопентил-1-карбальдегіди було введено в реакцію Сейфerta-Гілберта за участю реагента Охіри-Бестмана.

NEW ELECTRON-RICH REDOX-ACTIVE SELF-ASSEMBLED CAGES WITH 9-(1,3-DITHIOL-2-YLIDENE)FLUORENE UNITS CAGES

S. Krykun^{1,2}, V. Croué¹, M. Allain¹, Z. Vointenko², S. Goeb¹, M. Sallé¹

¹University of Angers CNRS 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou,
2 bd Lavoisier, 49045 Angers, France

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska st., Kyiv 01033, Ukraine.
serhii.krykun@etud.univ-angers.fr

The coordination-driven self-assembly strategy has allowed the access to a wide variety of molecular rings and cages. In some cases, the corresponding resulting host cavities exhibit guest inclusion properties, offering fascinating perspectives for various research topics, such as drug delivery, guest sensing or catalysis [1].

It is worth noting that only few of these structures present redox properties, and most of the described redox-active assemblies are electro-deficient [2]. On this ground, we have been interested in constructing electronically complementary electron-rich self-assembled rings/cages. The latter incorporate highly π -donating and S-rich frameworks based on tetrathiafulvalene (TTF) [3], bis(pyrrolo)TTF [4] and also extended-TTF [5] (exTTF).

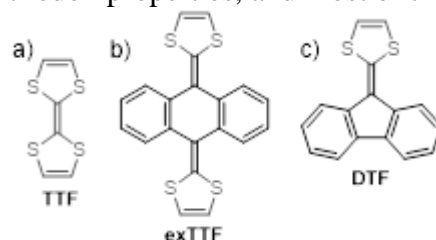


Fig. 1. TTF, exTTF and DTF units.

In this communication, we describe our efforts in preparing metalla-rings/cages from TTF-based ligands. In present work we show new self-assemblies based on the unique “half-TTF” redox-active system (Figure 1c) which presents fascinating structural and electronic properties [5] with a particular emphasis on their structural and redox properties.

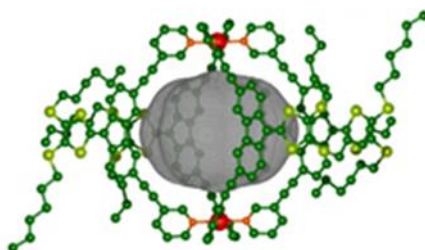


Figure 2. Electron-rich cage bearing 9-(1,3-dithiol-2-ylidene)fluorene unit [6].

1. a) Han, M.; Engelhard, D. M.; Clever, G. H. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 1848. b) Amouri, H.; Desmarets, C.; Moussa, J. *Chemical reviews* 2012, 112, 2015. c) Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J. *Chemical reviews* 2011, 111, 6810. d) Cook, T. R.; Stang, P. J. *Chem Rev* 2015, 115, 7001.
2. Croue, V.; Goeb, S.; Salle, M. *Chem. Commun.* 2015, 51, 7275.
3. Vajpayee, V.; Bivaud, S.; Goeb, S.; Croué, V.; Allain, M.; Popp, B. V.; Garci, A.; Therrien, B.; Sallé, M. *Organometal.* 2014, 33, 1651.
4. Bivaud, S.; Balandier, J. Y.; Chas, M.; Allain, M.; Goeb, S.; Salle, M. *JACS*, 2012, 134, 11968.
5. a) Croué, V.; Goeb, S.; Szalóki, G.; Allain, M.; Sallé, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 1746. b) Szaloki, G.; Croue, V.; Allain, M.; Goeb, S.; Salle, M. *Chem. Commun.* 2016, 52, 10012. c) Bivaud, S.; Goeb, S.; Croue, V.; Dron, P. I.; Allain, M.; Sallé, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10018.
6. Croue, V.; Krykun, S.; Allain, M.; Morille, Y.; Aubriet, F.; Carre, V.; Vointenko, Z.; Goeb, S.; Salle, M. *New J. Chem.* 2017, DOI: 10.1039/C7NJ00062F.

СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПІНЦЕТУ НА ОСНОВІ 4'-[(ГІДРОКСИКАРБОНІЛМЕТИЛ)МЕТИЛАМІНО]ФЛАВОНОЛУ ДЛЯ ДЕТЕКЦІЇ АДЕНОЗИНТРИФОСФАТУ

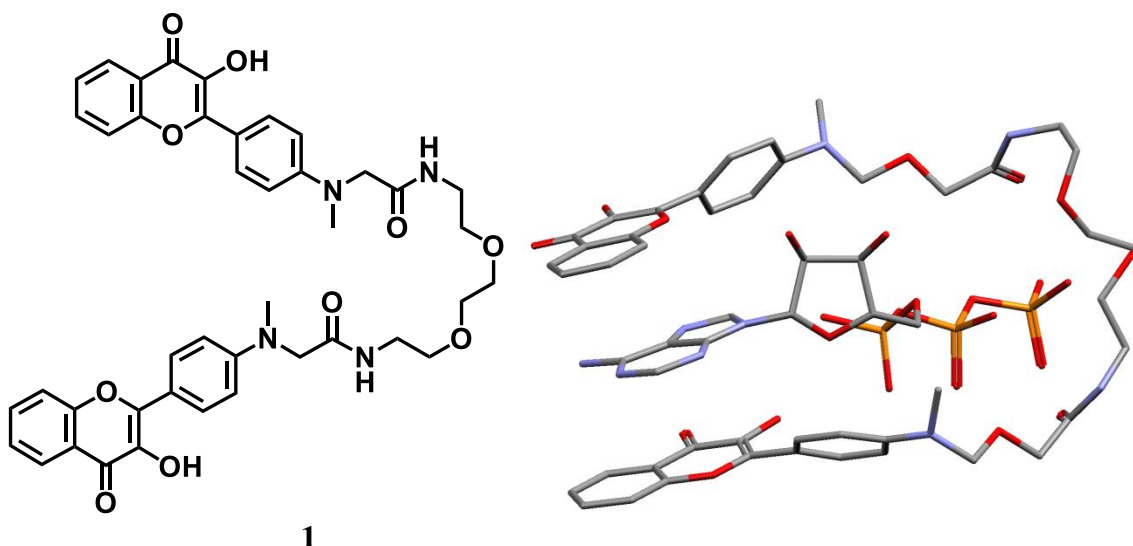
Кримченко Р.Є., Бугера О.І., Пивоваренко В. Г.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Більшість клітинних процесів, що супроводжуються виділенням вільної енергії, пов'язані з синтезом аденозин-5'-трифосфату (АТФ). Хімічна, механічна, осмотична та електрохімічна робота в клітинах виконується переважно за рахунок енергії гідролізу АТФ до АДФ і неорганічного фосфату. Також відома участь АТФ в якості посередника позаклітинної сигналізації. АТФ існує переважно у формі тетра-зарядженого аніону.

До методів визначення локальної концентрації АТФ в клітині існують жорсткі вимоги в аспекті селективності, оскільки середовище містить ряд аніонів, дуже схожих на АТФ за будовою та властивостями. До таких аніонів слід віднести моно-, ди- та трифосфати аденозину, гуанозину, інозину, уридину, цитидину, нікотинаміддинуклеотид фосфат (НАДФ), а також фосфат, цитрат та пірофосфат аніони тощо. Перевагою 3-гідроксифлавонів як флуоресцентних зондів є висока селективність їх флуоресцентної відповіді на АТФ у фізіологічних умовах [1].

Молекулярні пінцети є сучасним та доволі поширеним прикладом молекулярних пристроїв для детекції органічних аналітів складної будови у розчинах. У порівнянні з простими рецепторами, молекулярні пінцети характеризуються збільшеним афінитетом та селективністю до цільового аналіту. Метою нашої роботи є моделювання та синтез молекулярного пінцету на основі 3-гідроксифлавону (1) для визначення АТФ у межах його фізіологічних концентрацій.

Будову синтезованого пінцету **1** та чистоту зразка підтверджено методами ^1H , ^{13}C -ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та хроматографічного аналізу. Сполука демонструє жовто-зелену флуоресценцію у розчинах.



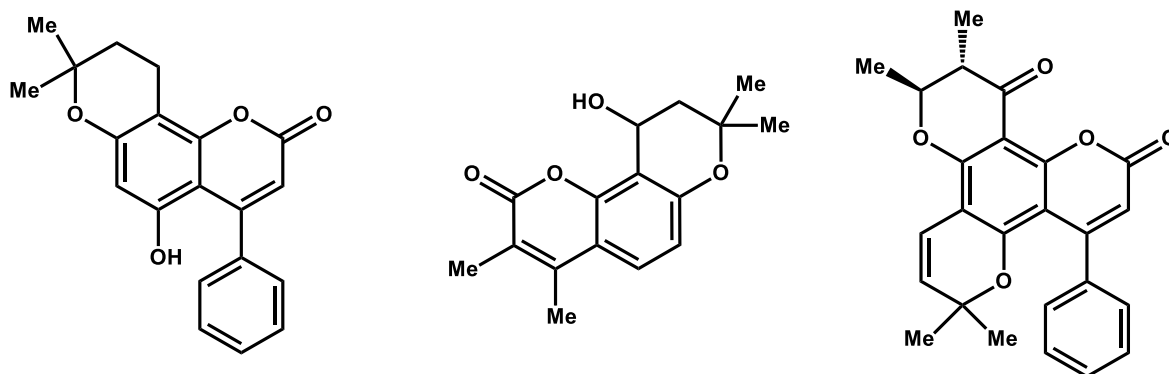
1. D.A. Yushchenko, O.B. Vadzyuk, S.O. Kosterin, G. Duportail, Y. Mely, V.G. Pivovarenko. Sensing of adenosine-5'-triphosphate anion in aqueous solutions and mitochondria by a fluorescent 3-hydroxyflavone dye. *Analytical Biochemistry* 369 (2007) 218–225.

ОКСИМИ СПІРОПІРАНОНЕОФЛАВОНІВ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Красилов І.В., Москвіна В.С., Хиля В.П.

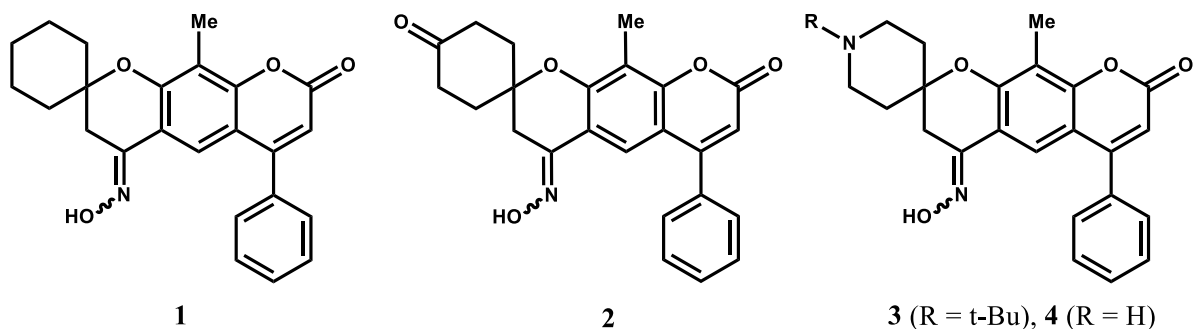
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01033, Київ, вул. Володимирська, 64

Інтерес до похідних піранокумаринів обумовлений перш за все двома причинами: по-перше, на сьогодні відома велика кількість природних представників даного класу сполук, більшість з яких у своєму складі містять вільні гідроксильні групи, ацильні, глікозидні та ін. залишки і володіють широким спектром біологічної дії; по-друге, такі сполуки володіють великим потенціалом для проведення різноманітної хімічної модифікації; синтетичним похідним бензопіран-2-онів також характерна біологічна активність широкого спектру дії.



Відомо, що оксими гетероциклічних сполук (як з одним, так і декількома гетероатомами) широко застосовуються в якості ключових інтермедіатів в тонкому органічному синтезі для проведення різноманітної функціоналізації з можливістю широкого варіювання замісників.

В роботі розроблені підходи до синтезу оксимів спіропіранонеофлавонів – сполук **1**, **2**, **3** та **4** та показані шляхи їх різноманітної модифікації.



SYNTHESIS OF 1,2-AZOLES VIA A CASCADE OF ADDITION-RING CLOSURE-RING OPENING

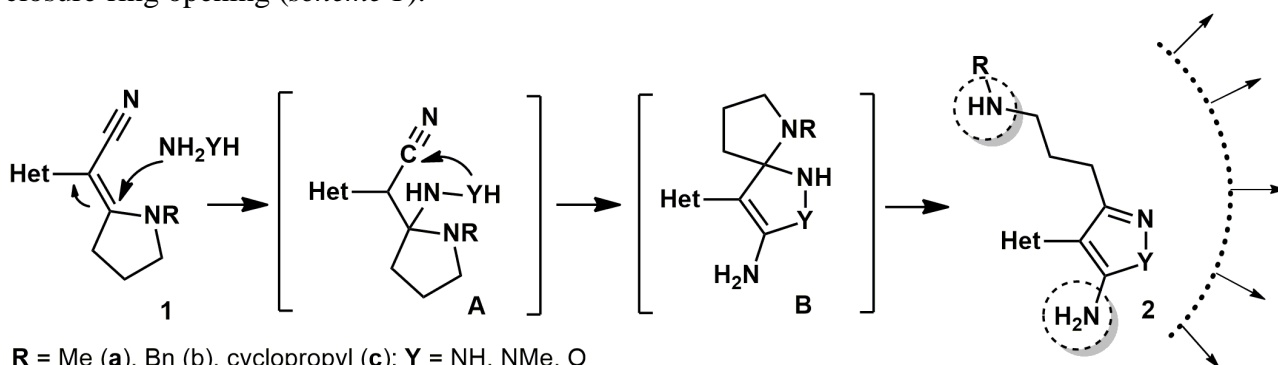
Olena Kuleshova^{1,2,3}, *Olga Khilya*¹, *Yulian Volovenko*¹, *Emmanuel Gras*^{2,3}

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv
62a Volodymyrska str., 02000 Kyiv, Ukraine

²CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne,
BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

³Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France
olena.kuleshova@lcc-toulouse.fr

Due to widespread biological activities of pyrazoles/isoxazoles in medicinal chemistry as well as in agrochemical industry [1], their efficient synthesis remains an ongoing challenge for synthetic chemists. Traditionally, synthesis of 1,2-azoles involves the condensation of a 1,3-dicarbonyl compounds or their equivalents with a hydrazine derivative or hydroxylamine. Our goal has been to introduce alternative paths toward fully substituted azoles via a cascade of addition-ring closure-ring opening (*scheme 1*).



Scheme 1. Transformation of acrylonitrile derivatives **1** to 4-hetarylazoles **2** via intermediates **A** and **B**. Arrows demonstrate the numerous variations made on 1,2-azoles **2**.

Such an approach had been first applied for the synthesis of cyano substituted 1,2-azoles [2]. We extended the method for the synthesis of fully substituted pyrazoles and isoxazoles bearing different heterocycles. Moreover we demonstrated the versatility of our synthetic approach by exemplifying the possible variations of the substituents at the 5th position of 1,2-azole ring and at the ω -aminoalkyl chain of compounds **2**.

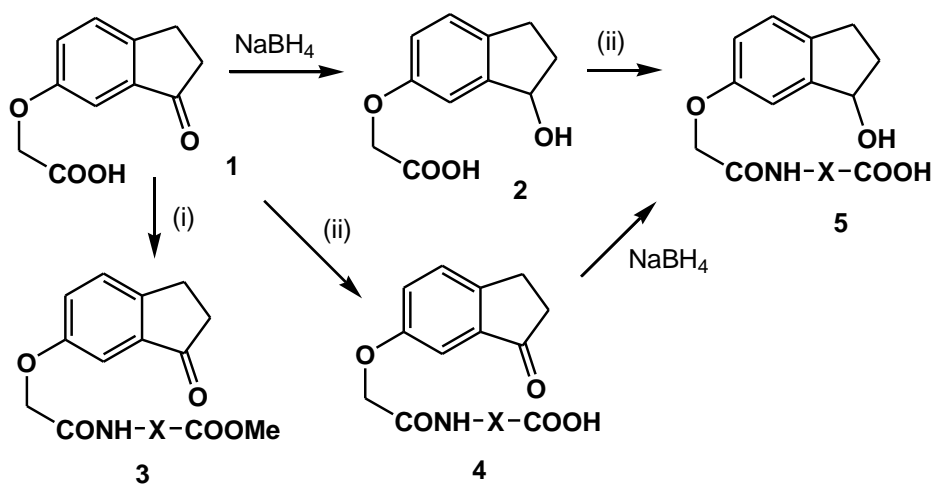
1. M.F.Khan et al., *Eur.J. Med.chem* , **2016**, 120, pp.170-201.

2. M.Patzel , J.Liebscher, *J. Heterocycl. Chem.*, **1991**, 28, pp.1257-1259.

АМІНОКИСЛОТНІ ПОХІДНІ З ФРАГМЕНТОМ 6-ОКСИІНДАН-1-ОН(ОЛ)У

Ленко І.М., Шилін С.В., Шабликіна О.В., Іщенко В.В.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; illia.lenk@gmail.com

Модифікація біологічно активних молекул фрагментами амінокислот є зручним методом для створення нових лікарських речовин. Такі модифіковані моно- і поліпептиди не лише володіють більш високою біодоступністю, але також можуть набувати нових біологічних властивостей. Основою для створення нових амінокислотних похідних, що містять фармакофорний індан-1-он(ол)овий цикл, нами було обрано кислоту **1** [1]. Система індану є елементом великої кількості структурно різноманітних природних сполук, із яких найбільш відомими є птерозини – сесквітерпени, що містяться в папороті. Для цих речовин була зареєстрована антидіабетична, протитуберкульозна і протипухлинна активність [2, 3], але більшість природних птерозинів досить токсичні. Тому на сьогодні область синтезу нових похідних інданон(ол)ів дуже популярна [2].



(i): 1. CDI; 2. NH₂-X-COOMe
(ii): 1. SuOH, DCC; 2. NH₂-X-COONa; 3. H⁺

Модифікація кислоти **1** фрагментами амінокислот з вільною карбоксильною групою (застосовувались гліцин, β -аланін, фенілаланін, метіонін, триптофан, тирозин) проводилось через стадію утворення активованих естерів *N*-гідроксисукциніміду (SuOH); ацилювання аміногрупи метилових естерів амінокислот (гліцин, β -аланін, метіонін) кислотою **1** було здійснене за допомогою карбонілдімідазолу (CDI). Отримати амінокислотні похідні інданолу **5** можна двома шляхами: відновленням кетогрупи кислоти **1** дією NaBH₄ [1] з наступним ацилюванням гідроксикислотою **2** групи NH₂ амінокислот; або ж безпосереднім відновленням кетогрупи амінокислотної похідної **4**.

Розроблені методи синтезу похідних **3–5** легкі у виконанні та забезпечують варіативність амінокислотних фрагментів у молекулі, що сприятиме значному розширенню кола синтетичних сполук інданового ряду.

1. C.F. Koelsch, R.A. Scheiderbauer, *J. American Chem. Soc.*, **1943**, 65, 2311.
2. A. Padwa, E. A. Curtis, V. P. Sandanayaka, M. D. Weingarten, *ChemInform*, **1996**, 27(34).
3. J.J. Chen, T.C. Wang, C.K. Yang, H.R. Liao, P.J. Sung, I.S. Chen, M.J. Cheng, C.F. Peng, J.F. Chen., *Chem. Biodivers.*, **2013**, 10(10), 1903.

СИНТЕЗ НОВИХ СПІРОЦИКЛІЧНИХ ПОХІДНИХ 2,5-ДИГІДРОФУРАН-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕАКЦІЇ МЕТАТЕЗИСУ

Ліцкан Е.В.¹, Савчук Т. В.^{1,2}, Гордієнко О. В.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²Enamine Ltd., 01103, Київ, вул. Матросова 23;

phofl@ukr.net

Метатезис являє собою органічну реакцію, що веде до перерозподілу фрагментів олефінів з розщепленням і регенерацією С-С подвійних зв'язків. Перевагами цього перетворення є те, що воно часто створює менше небажаних побічних продуктів і небезпечних відходів, ніж альтернативні органічні реакції. За допомогою цієї реакції в медичній хімії було отримано велику кількість нових об'єктів[1], які раніше були недоступні через складність та низькі виходи потрібних сполук[2],[3].

Спіроциклічні скафолди завжди були об'єктами наукових досліджень. В сучасній науці під словом скафолд ми розуміємо молекулу з певною стійкою конформацією, яка має кілька центрів для хімічних модифікацій. Багато таких речовин відомі як медичні препарати [4].

Метою нашої роботи було створення перспективних, нових та цікавих спіросполук на основі 2,5-дигідрофуран-3-карбонОВОЇ кислоти. Нами було оптимізовано метод отримання цільових речовин (Рис.1). Загальні виходи прекурсорю **1** (Рис.1) для різних вихідних циклічних кетонів складала 65–80%.

Варто відзначити, що цільові сполуки все ж можна отримати іншим шляхом, однак за обраним нами підходом з використанням реакції метатезису можна значно зменшити кількість стадій та збільшити загальний вихід кінцевих молекул. Завдяки цьому ми можемо синтезувати конкретний набір цільових молекул, які можна безпосередньо тестувати на біологічних мішенях. Подальші перетворення функціональних груп даних спіросполук дозволяють легко отримати велику кількість об'єктів з характеристиками, що відповідають «Правилу п'яти» Ліпінського. Сполуки, отримані в даній роботі є потенційно цікавими об'єктами для біологічного скринінгу.

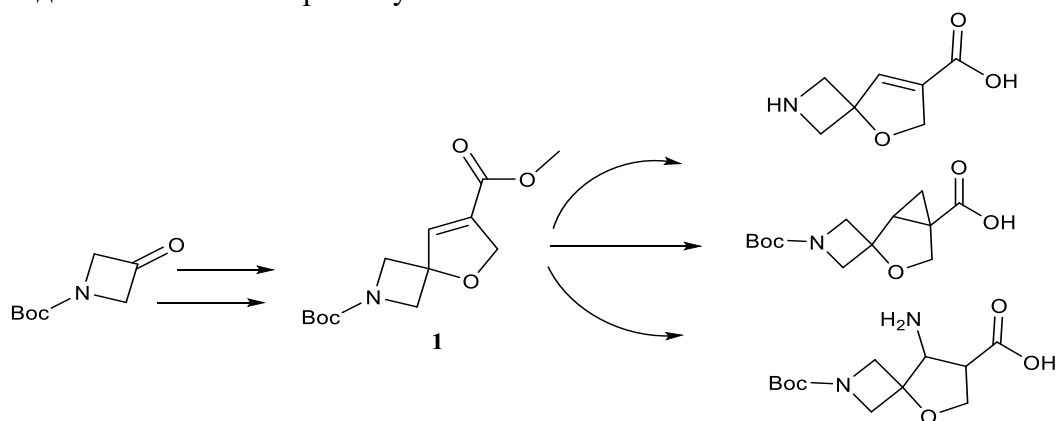


Рис. 1.

1. Kotha S. Waghule G.T. Diversity Oriented Approach to Crownphanes by Enyne Metathesis and Diels–Alder Reaction as Key Steps–J. Org. Chem.–2012–77 (14)–P. 6314–6318.
2. Matson J.B., Grubbs R.H. J. Am. Chem. Soc. –2008–130 (21) – P. 6731–6733.
3. Discovery of vaniprevir (MK-7009), a macrocyclic hepatitis C virus NS3/4a protease inhibitor". J. Med. Chem. 53 (6) – P. 2443–63.
4. Yajun Zheng. The use of spirocyclic scaffolds in drug discovery Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2014 – 24 (16) – P. 3673–3682.

СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 2-(4-(ДИМЕТИЛАМІНО)ФЕНІЛ)-3,7-ДИГІДРОКСИ-4Н-ХРОМЕН-4-ОНУ

Ляшук О.С., Михальчук В.Л., Пивоваренко В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

enigma607@gmail.com

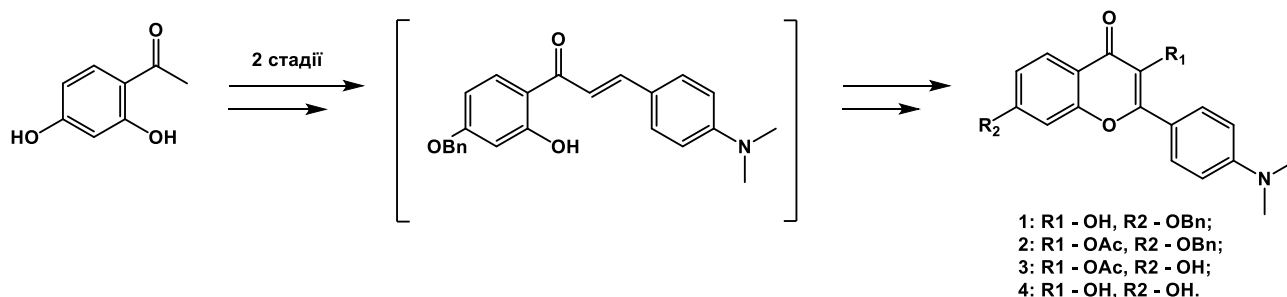
Флавоноїди – це найбільший клас рослинних поліфенолів, який зустрічається в багатьох рослинах у вільному вигляді або у вигляді глікозидів. Найістотніша фармацевтична дія флавоноїдів полягає у їх антиоксидантній активності і проявляється у покращенні стану судин, у зниженні й нормалізації кров'яного тиску.

В останні роки флуоресцентні властивості флавоноїдних барвників викликають значний інтерес у науковців, і створення молекул із заданими терапевтичними або флуоресцентними властивостями є нетривіальною задачею синтетичної хімії.

Найбільш ефективними методами, що дозволяють отримати похідні 3-гідрокси-флавонолу є реакція Алгара-Флінна-Оямади, перегрупування Бейкера-Венкатарамана та окиснення нітростиренових похідних, найуніверсальнішим з яких є саме перший варіант.

Основними недоліками реакції Алгара-Флінна-Оямади є недостатні виходи кінцевої сполуки та значний вплив електронних ефектів на проходження реакції, внаслідок чого даний метод не працює у випадку похідних з потужним електронодонором у положенні 7 хромонового ядра.

Основна мета даної роботи - синтез 2-(4-(диметиламіно)феніл)-3,7-дигідрокси-4Н-хромен-4-ону шляхом модифікації класичної процедури проведення реакції Алгара-Флінна-Оямади.



За результатами роботи було синтезовано сполуки **1-4** та розроблено методику, що дозволяє підняти загальний вихід на всіх стадіях синтезу та отримувати похідні флавонолу, які раніше були недоступні.

Будова та чистота отриманих сполук була підтверджена методами ЯМР спектроскопії, мас-спектрометрії та хроматографії.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 5-АЛКІЛ-3-ГАЛОГЕНО-1,2,4-ТІАДІАЗОЛІВ

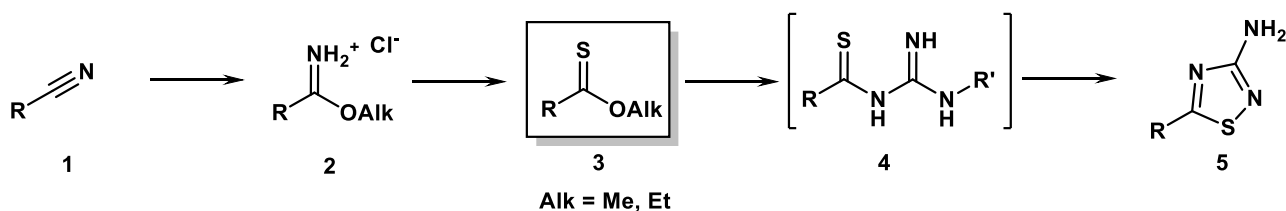
*Малець Є. С.,¹ Дмуховський О. І.,² Григоренко О. О.,¹
Артамонов О. С.,² Сібгатулін Д. О.²*

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 62а

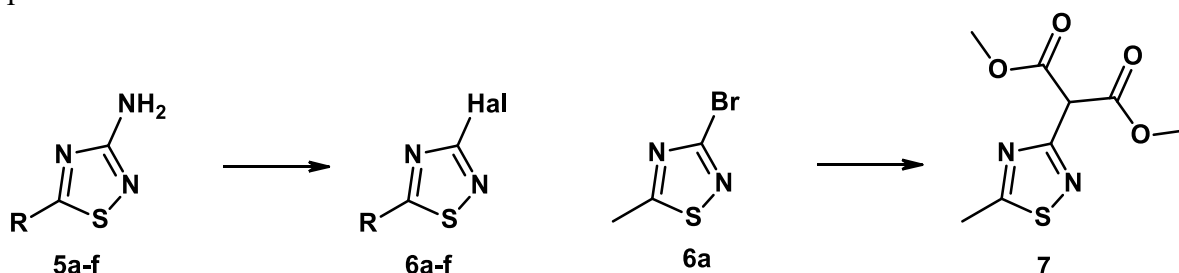
²Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, вул. Мурманська, 5

Гетероциклічні сполуки ряду 1,2,4-тіадіазолу мають досить широкий спектр застосувань: в агропромисловості, медичній галузі, в якості барвників, моторних присадок, вулканізуючих агентів. Але основна їх цінність полягає в біологічній активності як власне 1,2,4-тіадіазолів, так і їх похідних з фрагментами інших фармакофорних груп. В медичній хімії сполуки із ядром 1,2,4-тіадіазолу знайшли застосування як модулятори ферментів, анальгетики та антипіретики, антибіотики, імунодепресанти.[1]

У літературі описаний лише один підхід до синтезу 5-алкіл-3-аміно-1,2,4-тіадіазолів [2], який показує задовільні результати без додаткової оптимізації. Так, було вирішено проблему отримання мультиграмових кількостей аліфатичних тіоноестерів **3** універсальним та дешевим способом – із нітрилів **1** (зважаючи на доступність та різноманіття останніх) через іміноестери **2** (за реакцією Піннера).



Використовуючи даний підхід, було проведено синтез ряду як уже відомих, так і нових 5-алкіл-3-аміно-1,2,4-тіадіазолів **5a-f**. Зважаючи на ароматичний характер гетероциклу, було запропоновано та проведено реакцію Зандмейера із 5-алкіл-3-аміно-1,2,4-тіадіазолами, що призвело до отримання 3-галопохідних **6a-f**, які не описані в літературних джерелах.



R = Me, Et, *i*-Pr, *c*-Pr, *c*-Hex, 4-THP
Hal = Cl, Br

Сполуки типу **6** є перспективними арилюючими агентами, про що свідчать результати проведених експериментів із рядом отриманих сполук. Так, вони можуть використовуватися в реакціях сполучення при каталізі перехідними металами, зокрема утворювати зв'язок із sp^3 -гібридизованим вуглецем (відповідних С-Н кислот). Також було досліджено їх взаємодію з деякими нуклеофілами.

ДИАМАНТАНОН В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ ЭФИРАМИ АМИНОКИСЛОТ

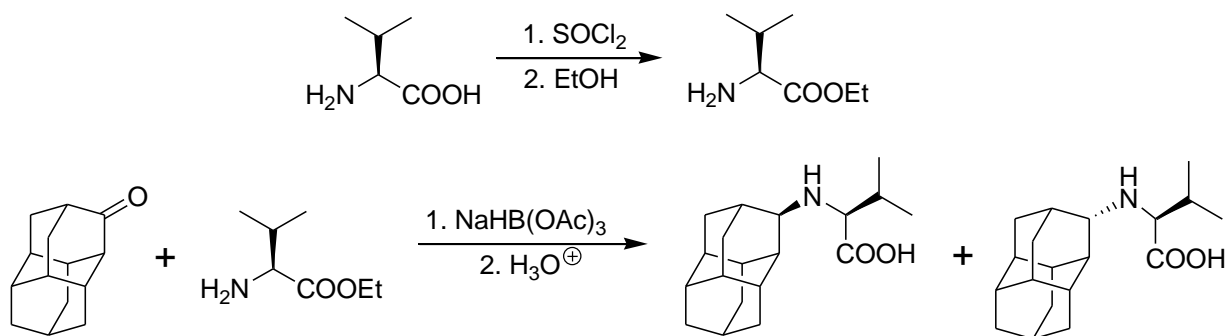
Матвейчук К.О., Шамота Т.В.

Национальный технический университет Украины
Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского
03056, Киев, пр-т Победы, 37, vshamota@rambler.ru

Асимметрический органокатализ занимает достойное место в ряду методов стереоселективного синтеза. Основными каталитическими системами являются природные соединения – аминокислоты, амины, гидроксикислоты и их производные [1]. Важным направлением развития органокатализа является модификация хиральных природных соединений с целью создания более эффективных катализаторов. Среди фрагментов, которые могут оказывать положительное влияние на эффективность катализатора, производные каркасных углеводородов – адамантана и диамантана, - уже занимают достойное место. Были предприняты попытки использовать адамантансодержащие олигопептиды и диамантансодержащие N-гетероциклические карбены в качестве органокатализаторов [2].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию органокаталитических свойств природных аминокислот, модифицированных фрагментом диамантана.

В качестве исходной аминокислоты был выбран L-валин, который часто используется в качестве органокатализатора или входит в состав олигопептидов, используемых с той же целью. Фрагмент диамантана в структуру L-валина вводили методом восстановительного аминирования диамантанона с использованием триацетоксиборгидрида натрия.



Восстановительное аминирование приводит к образованию смеси диастереомерных эфиров. Все структуры продуктов реакции были идентифицированы методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии.

- Xu, L.W., Li, L., and Cai, Y.F. (2011) *Aldol reaction-homogeneous*, in *Encyclopedia of Catalysis*, 2nd edn (ed. I. Horvath), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, p. 219.
- Y. Wang, D. Li, J. Lin, K. Wei, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 5863-5874.

Работа выполнена под руководством доц. Родионова В.М. и к.х.н. Свалявина О.В.

СИНТЕЗ ПІРОЛІДИН-3-СУЛЬФОНІЛФТОРИДІВ ТА СУЛЬФАМІДІВ РЕАКЦІЄЮ [3+2]-ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ

Михальчук В.Л.^{1,2}, Ярмольчук В.С.^{1,2}, Толмачов А.О.¹

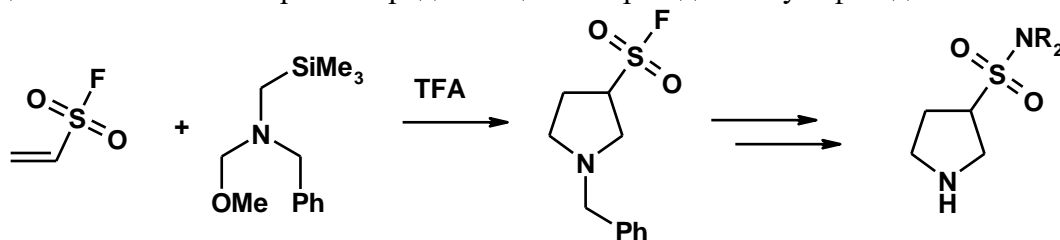
¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул.

Володимирська, 64/13; vmlchem@gmail.com

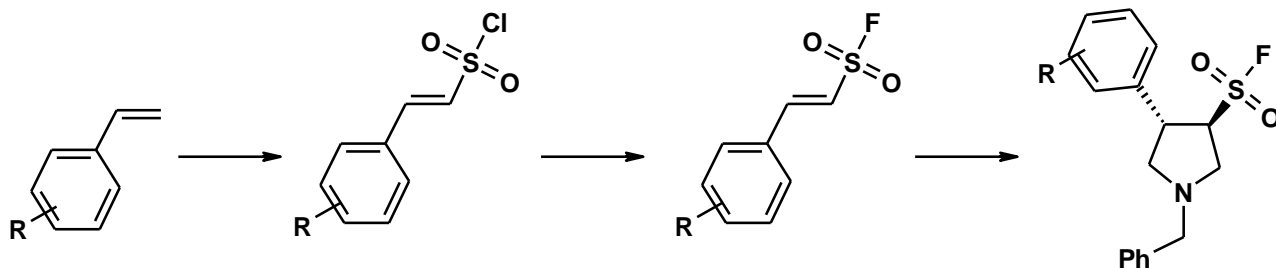
² Enamine Ltd., 01103, м. Київ, вул. Матросова 23

Сульфаміди відіграють значну роль в медичній хімії: багато протимікробних, протипсихотичних та протиракових препаратів містять сульфамідний зв'язок. Проте більшість з цих сполук містять залишки ароматичних і гетероароматичних амінів та відповідних сульфонільних похідних. Однак сучасні дослідження демонструють, що біоактивність зростає зі зростанням числа sp^3 -гібридизованих атомів Карбону в молекулі. Проте на даний час на відміну від ароматичних сульфамідів, їх аліфатичні аналоги зустрічаються досить рідко.

Нами досліджено реакцію [3+2]-циклоприєднання нестабілізованого азометинового іліду до найпростішого вінілсульфоніл фториду - етенсульфонілфториду. Взаємодією отриманого сульфоніл фториду з первинними та вторинними амінами та подальшим дебензилюванням отримано ряд заміщених піролідин-3-сульфамідів.



В подальшому нами було досліджено отримання аналогічних 4-арил-заміщених піролідинів. Вихідні вінілсульфоніл фториди були отримані двоохстадійним перетворенням з доступних стиролів.



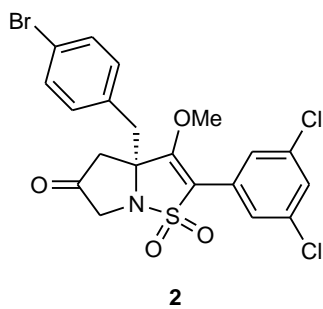
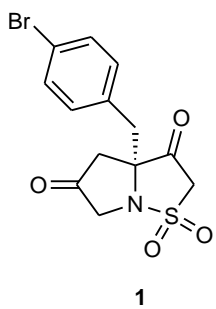
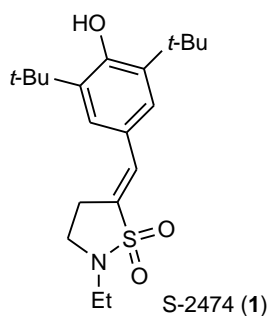
Отримані сульфоніл фториди є цінними білдініг-блоками, так останнім часом все частіше $-SO_2F$ група використовується для надійного створення молекулярних зв'язків. До того ж деякі сульфоніл фториди знайшли застосування в якості реакційних зондів в хімічній біології та молекулярній фармакології.

НОВІ ТЕТРАГІДРО-1*H*-1λ⁶-ПІРОЛО[1,2-*B*]ІЗОТІАЗОЛ-1,1,3(2*H*)-ТРИОНИ

Омельян Т.В.¹, Добриденєв О.В.¹, Воловенко Ю.М.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; lightning_death@i.ua

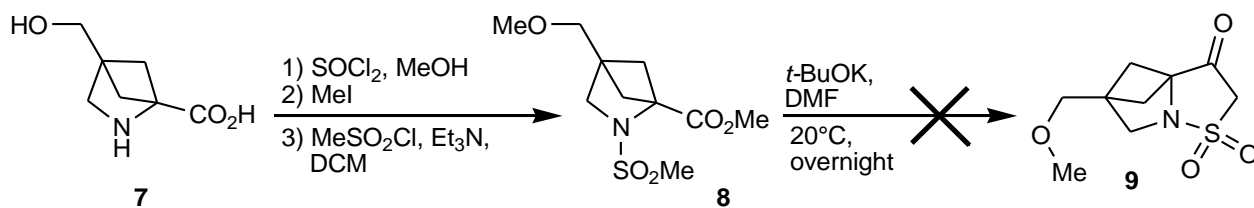
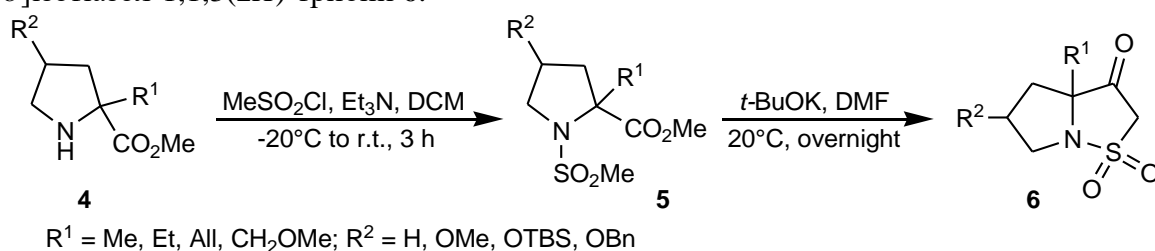
Сульфонамідна група є історично популярною в медичній хімії і відома як біоізостерний еквівалент амідної групи. Подібність між цими двома групами пояснюється схожими електронними і конформаційними ефектами. Циклічні сульфонаміди (сультами), хоч і не зустрічаються в природі, присутні в багатьох біологічно активних сполуках.



Сульфонаміди, як правило, стабільні в фізіологічних умовах і відомо лише декілька ферментів, які здатні гідролізувати N-SO₂-зв'язок. В фізіологічних процесах сульфонамідна складова служить як метаболічно стабільна гідрофільна група, що

залучена в гідрофільну взаємодію ліганд-білок, збільшуючи, таким чином, спорідненість до активного центру. Тому заміщені сульфонаміди часто використовуються в дослідженнях по розборці нових лікарських препаратів. Серед них S-2474 (1), інгібітор циклооксигенази-2 (COX-2) і 5-ліпоксигенази (5-LO). Крім того, сполуки 2 і 3 мають практичне значення для лікування запалень та аутоімунних розладів, а в 2007 році були запатентовані Novartis Pharma GmbH.

Тому нами була поставлена мета розробити нові, вдосконалені синтетичні підходи, що давали б можливість отримувати конденсовані λ⁶-ізотіазолідин-1,1,4-триони з високими виходами при мінімальних витратах ресурсів. Так, метилові естери функціоналізованих пролінів 4 при взаємодії з метансульфохлоридом в дихлорометані в присутності триетиламіну утворюють сульфаміди 5. Під дією *tert*-бутилату калію в ДМФА сульфаміди 5 піддаються циклізації за Дікманом і перетворюються на тетрагідро-1*H*-1λ⁶-піроло[1,2-*b*]ізотіазол-1,1,3(2*H*)-триони 6.



На наступному етапі наших досліджень в якості вихідної речовини було використано біциклічну амінокислоту 7. Однак, відповідний сульфонамід 8 так і не вдалось перетворити на каркасний продукт 9. На наш погляд це зумовлено просторовими напруженнями і несприятливою геометрією молекули для внутрішньомолекулярної конденсації.

ПРОЛКАРБОНОВІ КИСЛОТИ: СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ

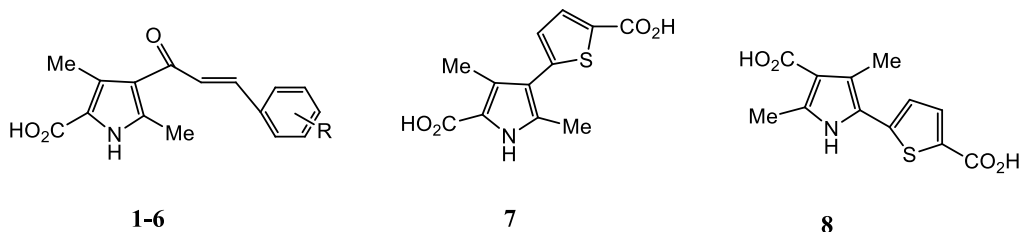
Перетяцько І.В., Міхедькіна О.Й., Василейко М.В., Кричковська Л.В

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова 2,
iryna.peretyatko17@gmail.com

Застосування синтетичних регуляторів росту є суттєвим елементом інтенсифікації сучасних технологій виробництва продукції рослинництва. Серед інших проблем, таких як можливість направлено регулювання окремих етапів розвитку рослин з метою підвищення врожайності та якості вирощуваної продукції, актуальною є проблема підвищення життєздатності насіння. Відомо, що речовини, які використовуються для таких цілей, повинні бути екологічно безпечними і в той же час високоефективними. Не менш важливим фактором є також розчинність їх у воді.

Данна робота є продовженням синтезу та досліджень похідних піролу в якості стимуляторів росту рослин. Отримані нами раніше результати біологічних досліджень піролілхалконів на різних сортах пшениці та ячменю показали, що поліфункціональні похідні піролу є перспективними для пошуку серед них сполук з високою біологічною активністю.

Метою нашої роботи став синтез ряду хімічних речовин на основі етил 3,5-диметил-4-ацетил-1Н-пірол-2-карбоксилату **1-7** та етил 2,4-диметил-5-ацетил-1Н-пірол-3-карбоксилат **8**.



R = 1) H; 2) 2-Br; 3) 2-Cl;
4) 4-Br; 5) 4-OCH₃; 6) 4-NO₂

Сполуки **1-6** синтезовані конденсацією 3,5-диметил-4-ацетил-1Н-пірол-2-карбонової кислоти з відповідними альдегідами. Дослідження рістстимулюючої активності цих сполук були проведені в лабораторії насінництва та насіннезнавства Інституту рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН України на житі сорту «Діхар» різної вихідної життєздатності.

Як відомо, насіння жита озимого, поряд з іншими зерновими, при закритому зберіганні з низькою вологістю характеризується найменшим значенням періоду, упродовж якого зерно зберігає посівні, технологічні та продовольчі якості. Посівні властивості насіння визначаються енергією проростання та схожістю, які мають важливе значення в отриманні високих і сталих врожаїв. Тому збереження цієї культури в генофонді ресурсів рослин є важливим, а дослідження щодо підвищення схожості насіння жита є актуальними.

Серед сполук **1-6** найбільш перспективними за показниками енергії проростання, схожості та розвитку кореневої системи є **2** та **4**, які рекомендовані для досліджень в польових умовах.

В літературі приведено багато відомостей про застосування полізаміщених тіофенів в якості пестицидів та стимуляторів росту рослин. Для досліджень ми синтезували сполуки **7** та **8** з відповідних ацетилпіролів трансформацією ацетильної групи в β-хлорвініл-карбальдегідну за реакцією Вільсмайєра-Хаака з подальшою конденсацією з етиловим естером тіогліколевої кислоти. Сполуки **7** та **8** показали високу активність не тільки на насінні жита, але й пшениці та ячменю.

ОТРИМАННЯ БІОГАЗУ З ВІДХОДІВ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

Печенюк К. В., Сторчай І. І.

КЗО НВО №28, м. Дніпро, вул. Володі Дубініна, 12

Наявність енергії є необхідною умовою для існування будь-якої системи: від Космосу до мікроорганізму. Звичайно, енергія має значний вплив на життя людського суспільства і кожної людини окремо. Тому, для мене є дуже привабливим отримання енергоємних природних ресурсів за допомогою біосистем. При цьому необхідною умовою для отримання енергії є принципи екологічності та економічності використання біохімічних процесів. Їх існує багато, але важливо зрозуміти і розробити ефективні схеми генерування енергії для потреб людини. Безумовно, ця тема для мене є цікавою і важливою.

У сучасній Україні існує дуже важлива проблема – енергетична. Я пропоную вирішення цього актуального питання шляхом отримання біогазу.

Я вважаю, що з залишків рослин, паперу та інших целюлозовмісних відходів за допомогою бактерій, що розщеплюють целюлозу ферментом целюлаза, наприклад *Clostridium Omelianski*, можливо отримати біогаз.

Очищений газ може використовуватися як для спалення, так і після хімічної реакції, як бутан (газове паливо для автомобілів) або октан (для виготовлення рідкого палива). Також, у разі, якщо субстрат був прогрітий деякий час до температури 75 градусів за Цельсієм, замість метану утворюється водень. Такий процес отримання біогазу є майже безвідходним залишки субстрату, що вже піддався реакції, багаті мінеральними сполуками, і можуть використовуватися як добриво.

На початку, я підготував колонію бактерій *Clostridium Omelianski*, використовуючи інкубатор та подрібнений папір в якості живильного середовища. Далі я підготував субстрат, що складається з подрібнених рослинних залишків, додав до нього живильне середовище та підготовану колонію бактерій. Через 14 днів я отримав біогаз, очистив його за допомогою триступеневого фільтру власної розробки та виміряв різні показники.

За 90 секунд горіння, газ, масою не більше 1.2 грама та об'ємом не більше 1 літру, нагрів воду масою 0,1 кілограму на 9 градусів за Цельсієм та виділив не менше 3780 Джоулів теплоти. Таким чином, у порівнянні із побутовим газом, отриманий мною біогаз не значно поступається побутовому за питомою теплотою згорання. Питома теплота згорання побутового газу 36 МегаДжоулів на кілограм, у той час як для біогазу 32,4 МегаДжоулів на кілограм. За своїми показниками біогаз майже такий самий як побутовий газ, хоча він дешевший.

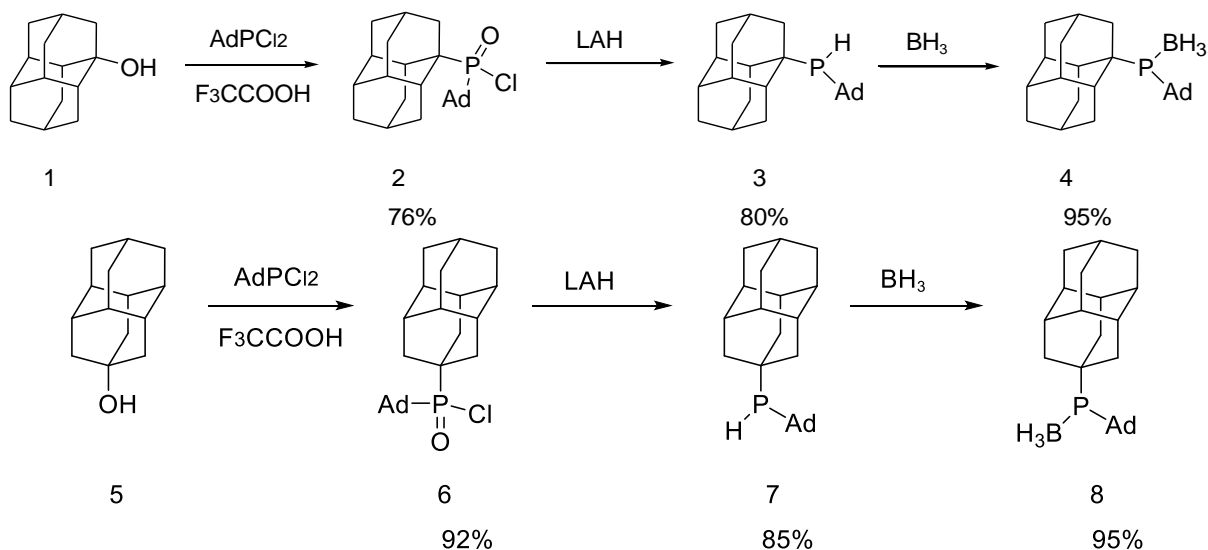
Таким чином, біогаз є економічно та екологічно вигідним, його отримання не потребує особливих витрат і є безвідходним. З погляду на те, що Україна є аграрно-індустріальною країною, відходи аграріїв, а також відходи, що пов'язані з сезонними явищами (осінній листопад, збирання врожаю, обрізання дерев) потрібно використовувати для отримання біогазу. Завдяки нашій власній системі отримання газу у майбутньому ми частково позбавимося енергетичної залежності та підвищимо рівень прибутку країни.

PREPARATIVE METHOD OF SYNTHESIS STEREGENIC DIAMONDROID PHOSPHINES

Butova K.D., Ripenko J. V.

Department of Organic Chemistry,
Kiev Polytechnic Institute, pr. Pobedy 37, 03056 Kiev (Ukraine)
ebutova@yahoo.com

The organophosphoric compounds are widely utilized in preparative organic chemistry as a ligands for homogeneous catalysis. The presence of bulky substituents connected with the P-atom increases the selectivity of catalyzed processes [1]. Therefore, we proposed the convenient approach to the synthesis of the new racemic stereogenic phosphines (**3**), (**7**) from appropriate oxyhalide in high yields (Scheme 1). The transformations include the reaction of adamantyldichlorophosphine with corresponding diamantanol with following reduction of oxyhalide with lithium aluminum hydride leading to secondary phosphines (**3**), (**7**), that were transformed into stable boronium complexes (**4**), (**8**). The target compounds have been isolated preparative by column chromatography. The structure of phosphine complexes were confirmed by physico-chemical methods of analysis, namely NMR H^1 , P^{31} and C^{13} .



Scheme 1. Synthesis of 1-diamantyladamantyl (**3**) and 4-diamantyladamantyl (**7**) phosphines.

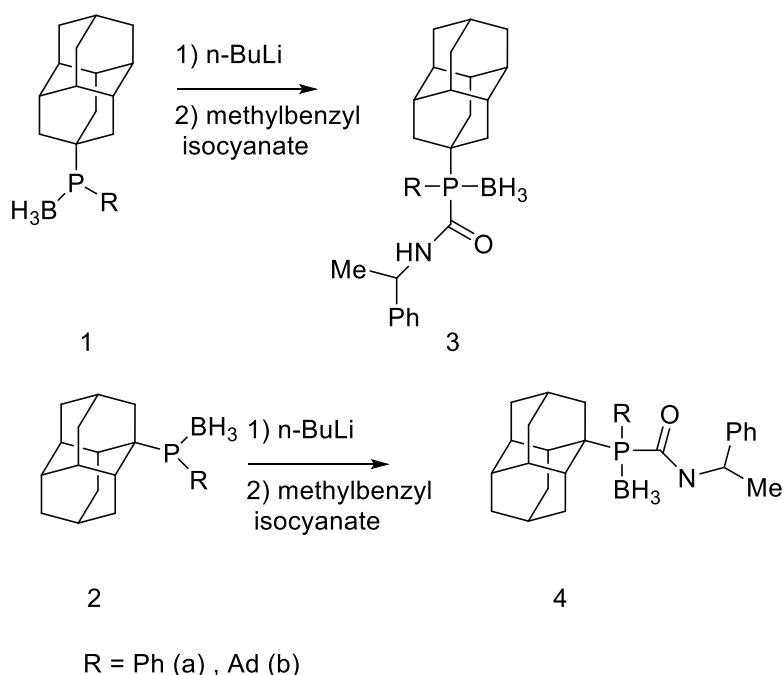
1. J. S. Harvey, V. Gouverneur – Chem. Commun., **2010**,46, 7477-7485.

DIASTEREOMERIC DIAMONDOID PHOSPHINES AS KEY FOR *P*-CHIRAL PHOSPHINES

Butova K.D., Ripenko J. V.

Department of Organic Chemistry,
Kiev Polytechnic Institute, pr. Pobedy 37, 03056 Kiev (Ukraine)
ebutova@yahoo.com

The chiral phosphines are the ligands for catalysts of different types. They are widely utilized for cross-coupling reactions, namely Suzuki-Miyaura reaction, Stille reaction, Heck reaction and so on [1,2]. Previously, we have developed a convenient method of synthesis racemic diamondoid phosphines (**1**), (**2**). Recently, based on that tactic we proposed the new approach to synthesis of the diastereomeric pairs of phosphines using (*S*)-methylbenzylisocyanate as electrophile.



Scheme 1. Synthesis of diastereomeric pairs of phosphines.

The diastereomeric pairs of phosphines **3a**, **3b** and **4a**, **4b** have been isolated with high yields and their structures have been proved by physico-chemical methods of analysis, namely NMR.

1. A. Köllhofer, H. Plenio – Adv. Synth. Catal. 2005, 347, 1295-1300.
2. Ch. A. Fleckenstein, H. Plenio – Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 694-711.

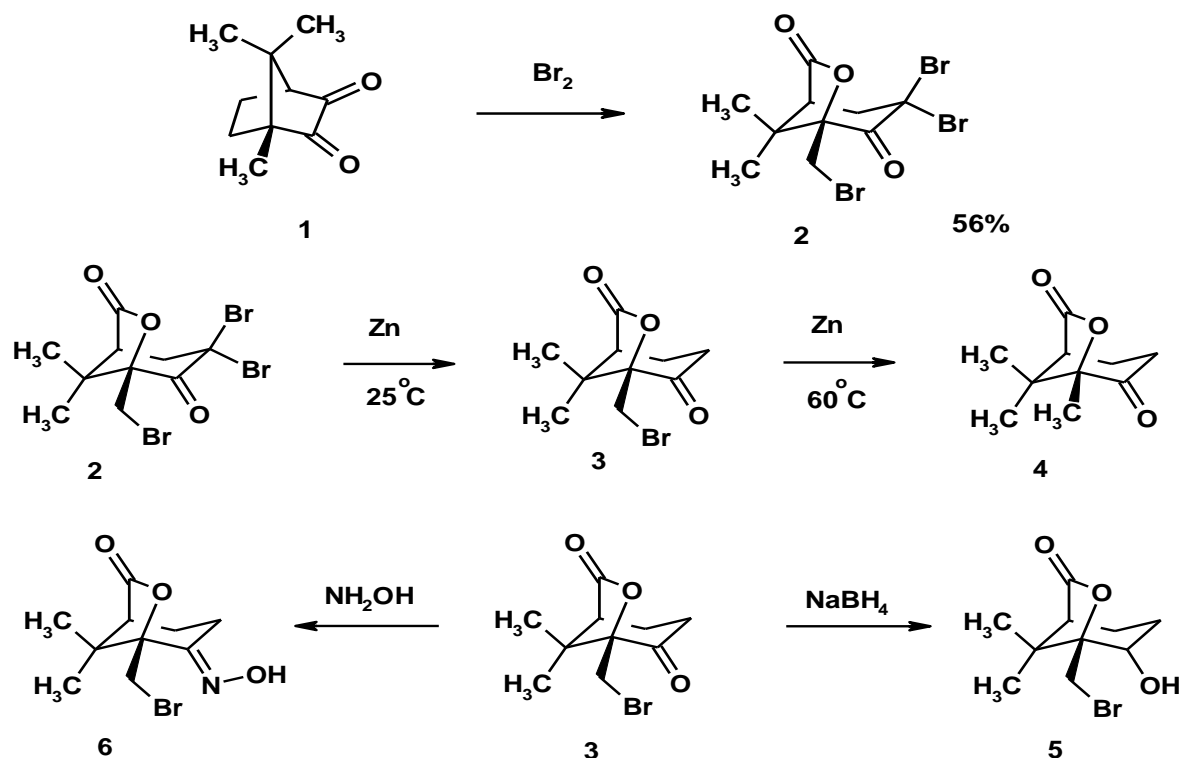
ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ (-)-(1*S*,5*S*)-1-БРОМОМЕТИЛ-3,3-ДИБРОМО-8,8- ДИМЕТИЛ-7- ОКСАБІЦКЛО[3.2.1]ОКТАН-2,6-ДИОНУ

Ситнікова М.Д.¹, Горічко М.В.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; aramelika4@rambler.ru

Дослідження хімії камфори та її похідних призвело до отримання різноманітних складних природних сполук та відкриття ряду нових медичних препаратів. Реакція електрофільного бромовання дає можливість отримувати бромпохідні камфори практично по усім можливим положенням скелету. Це зручні вихідні речовини для подальшої модифікації оскільки крім реакцій заміщення вступають численні реакції фрагментації та перегрупування скелету.

Реакція бромовання (*R*)-камфорхінону(1) призводить до отримання (-)-(1*S*, 5*S*)-1-бромометил-3,3-дибромо-8,8- диметил-7-оксабіцкло [3.2.1] октан-2,6-діону (2) [1].



Регіоселективне відновлення атомів бром у 2 дає змогу отримати монобромід(3) та повністю відновлений кетолактон (4). При спробах модифікувати карбонільну групу в 2 нами були отримані складні суміші речовин, проте 3 вступає у реакцію відновлення карбонільної групи з утворенням спирту (5) та дає оксим (6).

1. D. Cunningham, D. H. Grayson, P. McArdle, J. J. Walsh *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1197–1200.

ФОТОХІМІЧНЕ [2+2]-ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ N-БЕНЗИЛМАЛЕЇНІМІДУ В СИНТЕЗІ 3-АЗАБІЦИКЛО[3.2.0]ГЕПТАНІВ

*Скаленко Є.О.^{1,2}, Друженко Т.В.^{1,2}, Денисенко О.В.², Михайлюк П.К.^{1,2},
Зозуля С.О.², Гордієнко О.В.¹*

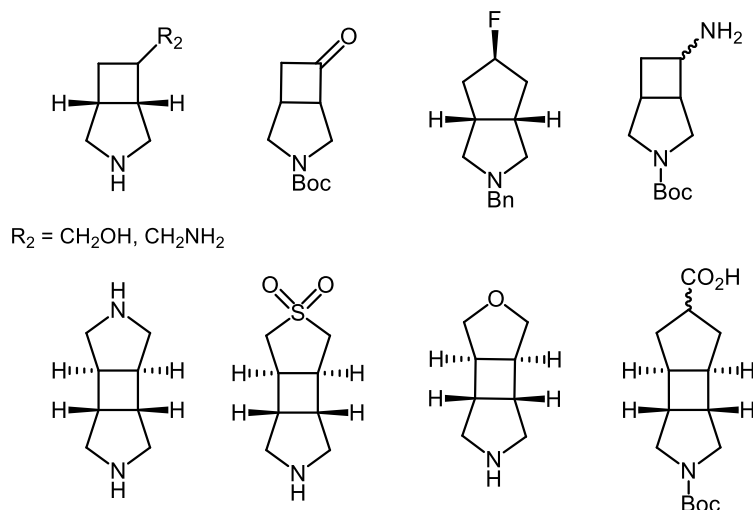
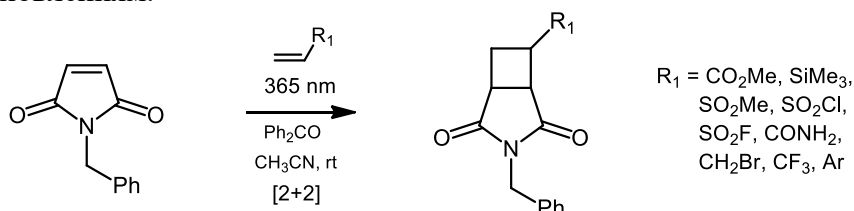
¹КНУ імені Тараса Шевченка, 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

²Enamine Ltd., 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

jacksoncsm@gmail.com

Конформаційно напружені системи широко відомі в медичній хімії через фіксацію функціональних груп в конформації, необхідній для зв'язування з білками.¹ Азабіцикло[3.2.0]алкани інтенсивно досліджуються як біоактивні сполуки. Було виявлено, що похідні 3-азабіцикло[3.2.0]гептанів проявляють антибактеріальні властивості, а також лікувальну дію щодо шизофренії.^{2,3}

Нами розроблено підхід до синтезу заміщених 3-азабіцикло[3.2.0]гептанів з N-бензилмалеїніміду та доступних речовин через стадію фотохімічного [2+2]-циклоприєднання з подальшим відновленням.



Діастереомери були розділені та охарактеризовані за допомогою методів двовимірної ЯМР-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Синтезовані сполуки в біологічних досліджах показали високу розчинність у воді, помірну ліпофільність та метаболічну стабільність, що свідчить на користь цих сполук як міметиків піперідину.

1. A. Mann, Conformational restriction and/or steric hindrance in medicinal chemistry. In *The Practice of Medicinal Chemistry*, 3rd ed.; Wermuth, C., Ed.; Academic Press/Elsevier: Amsterdam, **2008**; 363.
2. Hege, H.-G.; Höger, T.; Jochims, K.; Munschauer, R.; Neumann, B.; Teschendorf, H.-J.; Traut, M.; Unger, L.; Gross, G. *Drugs Fut.* 1998, 23, 191.
3. Jaynes, B.; Dirlam, J.; Hecker, S. *Annual Reports in Medicinal Chemistry* 1996, 31, 121.

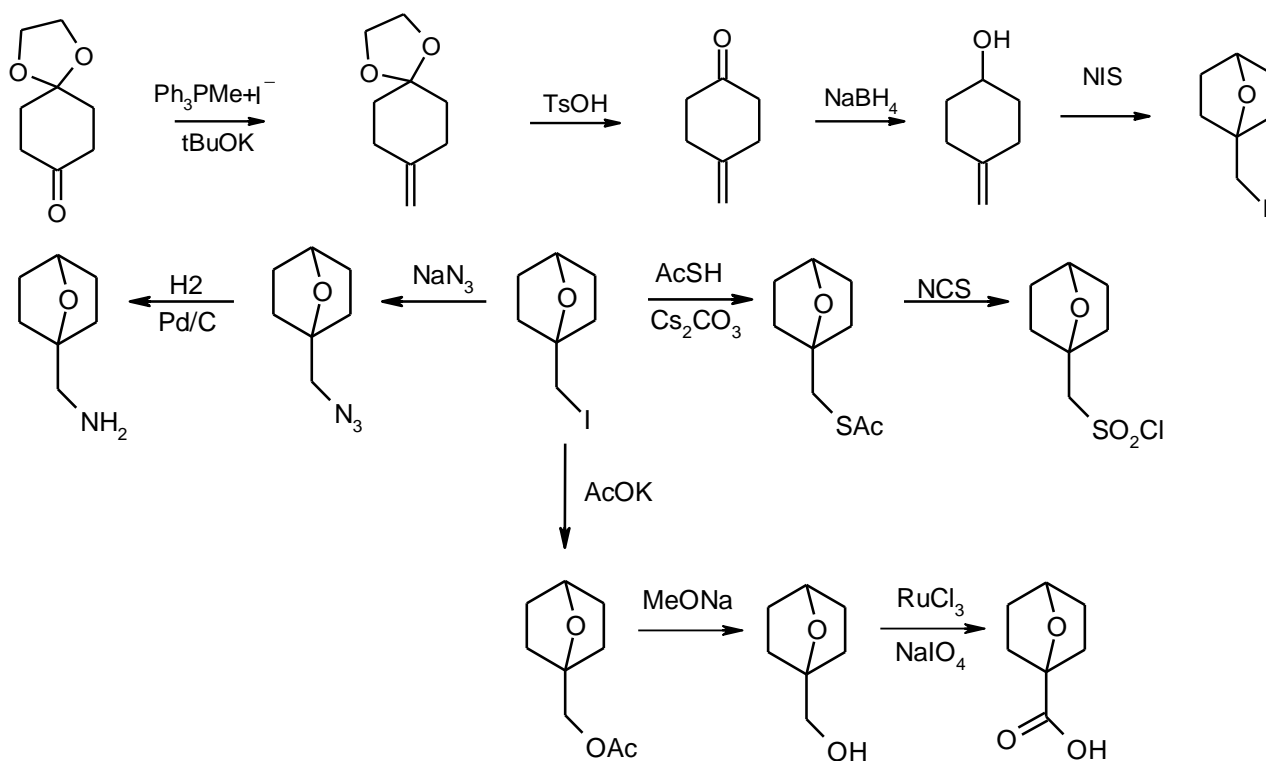
СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 7-ОКСАБІЦИКЛО[2,2,1]-ГЕПТАНУ – ПЕРСПЕКТИВНИХ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Смирнов В.О., Ярмолюк Д.В.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: vladsmirnov1102@gmail.com

Проведено поверхневий огляд літератури з синтезу похідних 7-оксабіцикло[2,2,1]-гептану та їх практичного застосування.

Розроблено новий підхід до синтезу похідних 7-оксабіцикло[2,2,1]-гептану за схемою:



Розглянуто можливість використання отриманих сполук в якості будівельних блоків для синтезу лікарських засобів.

ДИАМАНТАНОН В РЕАКЦИИ ХОРНЕРА-ЭММОНСА

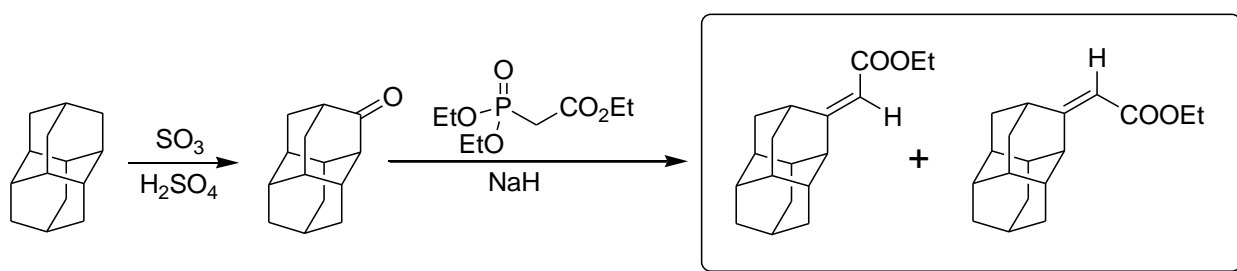
Старов Д.А., Шамота Т.В.

Национальный технический университет Украины
Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского
03056, Киев, пр-т Победы, 37, vshamota@rambler.ru

В последнее время диамантан и его функциональные производные, благодаря своим уникальным свойствам, находят активное применение в электронике, материаловедении, в нанотехнологиях, в катализе, в исследовании сложных биологических процессов [1]. В этой связи разработка синтетических методов, которые бы обеспечивали получение новых функциональных производных является актуальной задачей.

Представленная работа посвящена исследованию реакционной способности одного из ключевых прохиральных соединений для последующей функционализации – диамантанона, - в реакции Хорнера-Эммонса. Хорошо известно, что эта реакция позволяет эффективно получать широкий спектр эфиров ненасыщенных карбоновых кислот, которые являются хорошими строительными блоками для последующих функционализаций [2].

Диамантанон был получен с использованием ранее разработанного метода, основанного на селективном окислении диамантанона системой олеум-серная кислота [3]. Реакцию Хорнера-Эммонса проводили в условиях, близких к ранее предложенным для производных адамантана и других полициклических углеводородов [4].



Взаимодействие диамантанона с триэтилфосфонацетатом приводит к образованию смеси двух диастереомерных эфиров в соотношении 3:2 с преобладанием E-изомера. Структуры продуктов реакции были идентифицированы с использованием спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C .

1. W A Clay, J E P Dahl, R M K Carlson, N A Melosh and Z-X Shen, *Rep. Prog. Phys.* 78, **2015**, 016501. P. Han, G. Bester, *New J. Phys.* 18, 2016, 11352.
2. Rong, F. *Horner–Wadsworth–Emmons reaction In Name Reactions for Homologations-Part I*; Li, J. J., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, **2009**, pp 420-466.
3. NT Нос, АО Kushko, AA Fokin, VN Rodionov, *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52 (8), 1209-1211.
4. Мирян Н.И., Исаев С.Д., Ковалева, Петух Н.В., Дворникова Е.В., Кардакова Е.В., Юрченко А.Г., *ЖОрХ.* **1999**, 35, 444-447.

Работа выполнена под руководством к.х.н. Кушко А.О. и к.х.н. Свалявина О.В.

СИНТЕЗ БРОМОПІРИДИН СУЛЬФОФТОРИДІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ В УМОВАХ РЕАКЦІЙ СУЗУКІ ТА НЕГІШІ

Степаннікова К.О.^{1,2}, Черепанова А.Ю.², Горічко М.В.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; kate.stepannikova@gmail.com

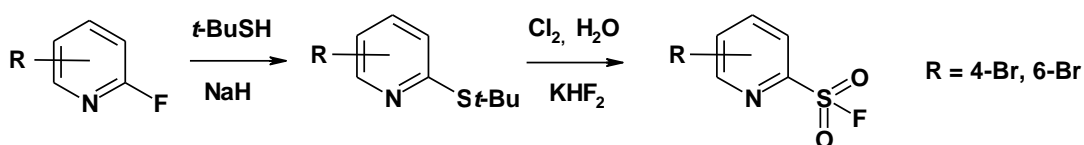
² EnamineLtd., 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78.

За останні роки збільшився інтерес до похідних сульфофторидів, які є біологічно активними сполуками[1], більш стійкими аналогами сульфохлоридів[2] та можуть використовуватися як прекурсори до синтезу сульфамідів та інших похідних S(VI).

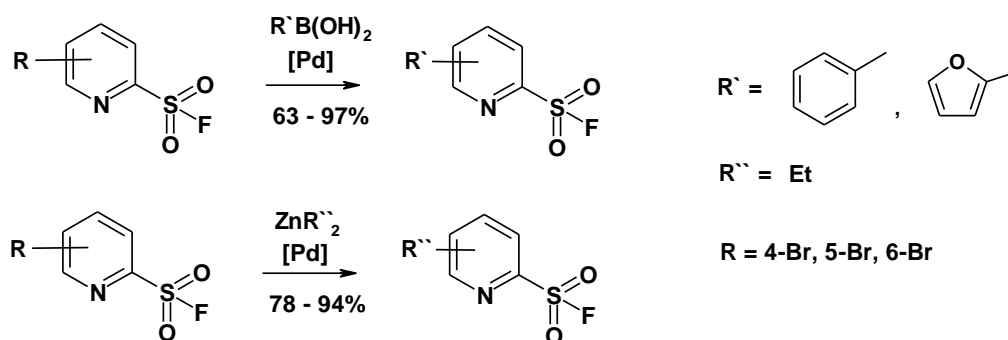
Було досліджено, що похідні піридину з сульфохлоридною групою у положенні 2 та 4 є нестабільними сполуками при наявності на атомі нітрогену позитивного заряду, тому в умовах хлорування тіолів їх неможливо одержати при нормальних умовах[3]. Крім того, якщо у ядрі піридину присутні електродонорні групи, це утруднює реакцію нуклеофільногозаміщення для отримання вихідних тіолів та унеможливорює синтез таких сульфофторидів стандартним методом хлорування тіолів[4].

Ці дослідження спонукали нас до розробки ефективних методів синтезу похідних піридин-2-сульфофторидів та можливості їх подальшої функціоналізації через реакцію Сузукі та Негіші.

Було розроблено наступний метод синтезу бромопіридинсульфофторидів:



Отримані сполуки були введені в реакції Сузукі та Негіші з отриманням арил та алкіл похідних піридин-2-сульфофторидів:



Дані методики дозволяють отримувати функціоналізовані похідні піридин-2-сульфофторидів в умовах реакції Сузукі та Негіші, зберігаючи сульфофторидну групу незмінною.

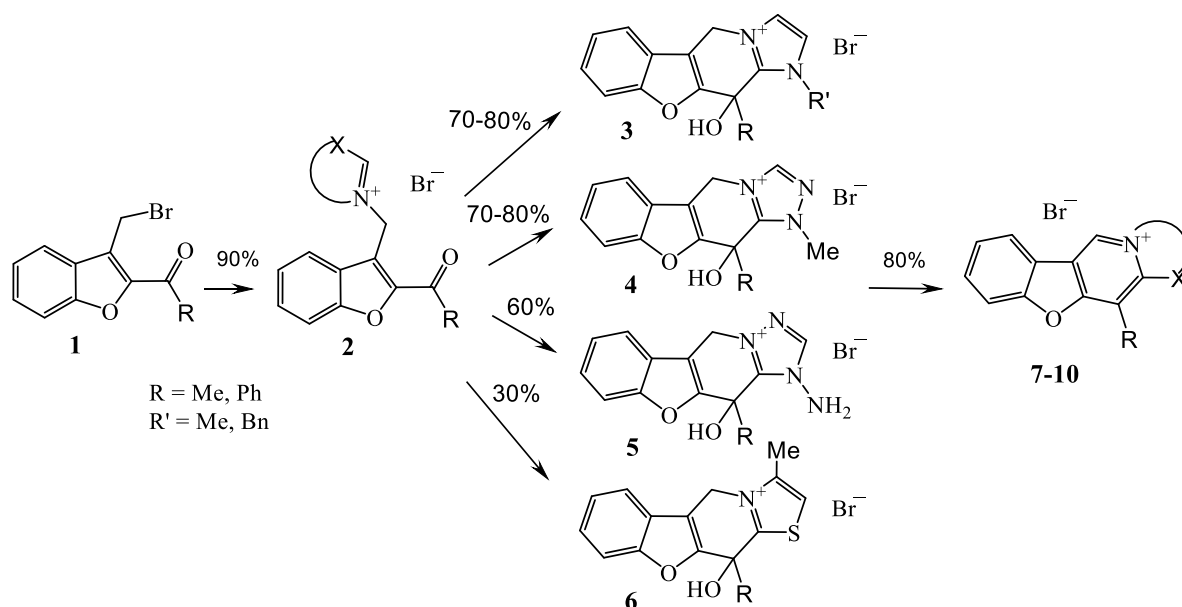
1. Narayanan A., Jones L. H., Chem. Sci. **2015**, 6, 2650.
2. Dong J., Krasnova L., Finn M. G., Sharpless K. B., Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, 9430.
3. Kwart H., Body R.W., J. Org. Chem. **1965**, 30, 1188
4. Brown D. J., Hoskins J. A., J. Chem. Soc. (B) **1971**, 2214.

МЕТОД СИНТЕЗУ ПОХІДНИХ НОВИХ ГЕТЕРОСИСТЕМ РЯДУ БЕНЗОФУРО[2,3-*d*]АЗОЛО[*a*]ПІРИДИНУ

Суров Д.О.¹, Потіха Л.М.¹, Ковтуненко В.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: dmitr.surov@gmail.com

Бензо[*b*]фуран є структурною основою багатьох природних та синтетичних біологічно активних сполук, яким притаманний широкий спектр біологічної дії. В останні роки активно проводяться фармацевтичні дослідження похідних бензофуоро[*c*]піридинів, зокрема, частково гідрований бензофуоропіридиновий фрагмент став одним з привілейованих в програмі створення антидепресантів та нейропротекторів нового покоління. Серед ароматичних похідних бензофуоро[3,2-*c*]піридину знайдено NMDA-антагоністи та сполуки, що виявляють високу протиракову активність. Відомі методи синтезу системи бензофуоро[3,2-*c*]піридину ґрунтуються переважно на добудові бензофуранового фрагменту до піридину. Схеми анелювання піридинового або хінолінового циклу до бензофурану менш популярні і різноманітні.



Для побудови нових гетеросистем азолоконденсованих бензофуоро[3,2-*c*]піридинів ми застосували розроблений нами раніше загальний підхід до синтезу азоло[*a*]піридинів на основі реакцій \square -галогенозаміщених карбонільних сполук з 1,3-діазолами, де ключовою стадією є замикання піридинового циклу при циклізації четвертинних солей 2-незаміщених 1,3-діазолію під дією основ. З цією метою вивчено взаємодію 2-ацилзаміщених 3-(бромометил)-1-бензофуранів **1** з 1-алкіл-1*H*-імідазолами, похідними 1,2,4-тріазолу та 1,3-тіазолу. За кімнатної температури отримані четвертинні солі азолію **2**, які при дії основ легко циклізуються в похідні невідомих раніше гетеросистем – бензофуоро[2,3-*d*]імідазо[1,2-*a*]піридину (**3**), бензофуоро[2,3-*d*][1,2,4]тріазоло[4,3-*a*]піридину (**4**), бензофуоро[2,3-*d*]-[1,2,4]тріазоло[1,5-*a*]піридину (**5**) та бензофуоро[2,3-*d*][1,3]тіазоло[3,2-*a*]піридину (**6**). 11-Гідрокси-5,11-дигідропохідні **3-6** одержано при помірному нагріванні солей азолію **2** з Et₃N. Подальшу дегідратацію в ароматичні похідні **7-10** здійснено кип'ятінням сполук **3-6** в водному розчині HBr. Будову сполук **3-10** доведено за даними мас-спектрометрії, ІЧ- і ЯМР-спектроскопії та підтверджено результатами експериментів 2D-ЯМР.

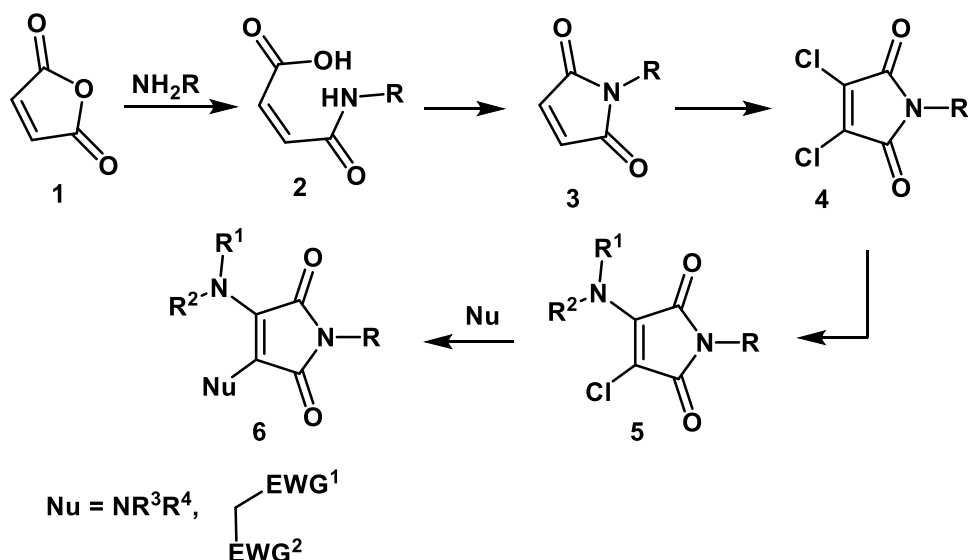
НУКЛЕОФІЛЬНА МОДИФІКАЦІЯ 3,4-ДИХЛОРОМАЛЕЇНІМІДІВ

Тихонюк О.І., Мілохов Д.С., Хиля О.В., Воловенко Ю.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; lenamay96@gmail.com

За статистикою ООН онкологічні захворювання займають друге місце за рівнем смертності. Наряду з хірургічними втручаннями та променевою терапією, як метод лікування, варто виділити ще хіміотерапію. Зазвичай антинеопластичні засоби, що використовуються, мають доволі високу токсичну дію. Розробка і пошук нових більш безпечних лікарських засобів на сьогодні займає одне з передових місць в хімії, біології та медицині.

Клінічно доведено, що похідні 1*H*-пірол-2,5-діону проявляють цитостатичну активність, а саме є інгібіторами протеїнкіназ [1–3]. Отже, актуальним напрямом є розробка методів синтезу нових похідних малеїнімідів з потенційною протипухлинною активністю. Синтез похідних 1*H*-пірол-2,5-діону було проведено, виходячи з малеїнового ангідриду (1) шляхом послідовних перетворень.



При взаємодії малеїнового ангідриду (1) з первинними амінами з наступною циклізацією отримано малеїніміді (3). Подальше хлорування приводить до утворення 3,4-дихлормалеїнімідів (4). Дослідження взаємодії сполук (4) з *N*-нуклеофілами різної природи дає можливість отримати перспективні 4-аміно-3-хлормалеїнімідні похідні (5). Здійснено селективні модифікації з використанням *N*- та *C*-нуклеофільних агентів з метою одержання функціоналізованих похідних (6). Встановлено, що синтезовані сполуки проявляють біологічну активність як конкурентні інгібітори протеїнкіназ, на основі чого можуть бути цікавими в якості лікарських засобів протиракової дії.

Будову одержаних сполук було доведено сучасними фізичними методами досліджень: ІЧ, ЯМР ¹H та ЯМР ¹³C спектроскопії, мас-спектометрії.

1. Meijer L., Greengard P. // Trends in Pharm. Sci. – 2004. – Vol 29, № 9. – P. 472 – 480.
2. Smith D.G. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2001. – Vol. 11. – P. 635 – 635.
3. Hers I. // FEBS Lett. – 1999. – Vol. 460. – P. 433 – 436.

ДОСЛІДЖЕННЯ ДОМІНО-ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЙ ДИМЕРУ МАЛОНОДИНІТРИЛУ З ОРГАНІЧНИМИ АЗИДАМИ

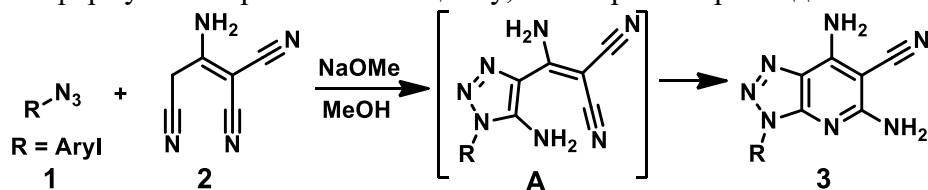
Тупичак М.А., Походило Н.Т., Шийка О.Я., Обушак М.Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; e-mail: tupychakmykola@gmail.com

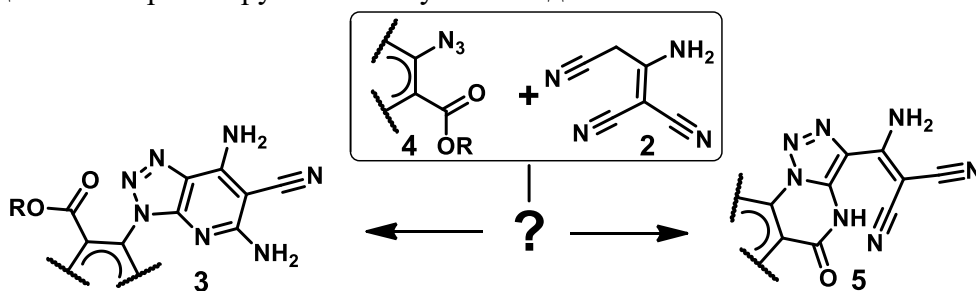
Останнім часом все більшої популярності набувають розробки пов'язані з синтезом конденсованих гетероциклічних систем, що базуються на стратегіях багатокомпонентних та тандемних реакцій, оскільки вони є ресурсоощадними.

Раніше був запропонований зручний підхід для синтезу 1,2,3-триазолопіримідинових поліциклічних систем через реакцію циклоприсєднання гетероциклічних азидів з активованими нітрилами [1, 2]. Перевагою такого підходу є висока швидкість реакції та кількісні виходи. Для пошуку нових партнерів для реакцій арилазиду з метиленовими компонентами, ми виявили, що димер малонодинітрилу **2** раніше не вивчався в таких реакціях. Крім того, наявність поліфункціональної групи в положенні 4 триазольного кільця дозволяє передбачити шляхи подальших перетворень.

Нами встановлено, що в ході реакції арилазидів **1** із димером малонодинітрилу **2** за умов основного каталізу утворюються функціоналізовані [1,2,3]триазоло[4,5-*b*]піридини **3** з високими виходами. Реакція відбувається за принципом доміно: на першій стадії утворюється амінотриазол **A**, який піддається спонтанній циклізації та призводить до формування піридинового циклу. Таке анелювання забезпечує ефективний шлях одностадійного формування ароматичного циклу, та є першим прикладом такої реакції.



Ефективність даної реакції продемонстрована на ряді замісників. Однак, у реакціях азидів **4**, в яких у сусідньому положенні є замісник з електрофільним центром (COOR, COR, CN), можлива внутрішньомолекулярна конкуренція в інтермедіаті **A** з нітрильною групою малонодинітрильного фрагменту. Це може призвести до утворення [1,2,3]триазоло[1,5-*a*]піримідинової системи **5**, замість [1,2,3]триазоло[4,5-*b*]піридинової **3**, або їх суміші, оскільки швидкість реакцій циклізації такого роду є дуже високою. Такі дослідження, з арил- та тієніл- азидами з естерною групою виконуються в даний час.



Отримані продукти вносять вагомий вклад у ряд функціональних [1,2,3]триазоло[4,5-*b*] піридинів. Результати дослідження можуть бути використані для розширення комбінаторних бібліотек поліциклічних сполук із триазоловим фрагментом та для оцінки їхньої біологічної активності. Так, синтезовані триазолопіридини пройшли відбір для подальших доклінічних досліджень їхньої протиракової активності у Національному інституті раку (США).

1. Pokhodylo, N.T.; Shyuka, O.Ya.; Obushak, M.D. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1002–1006.

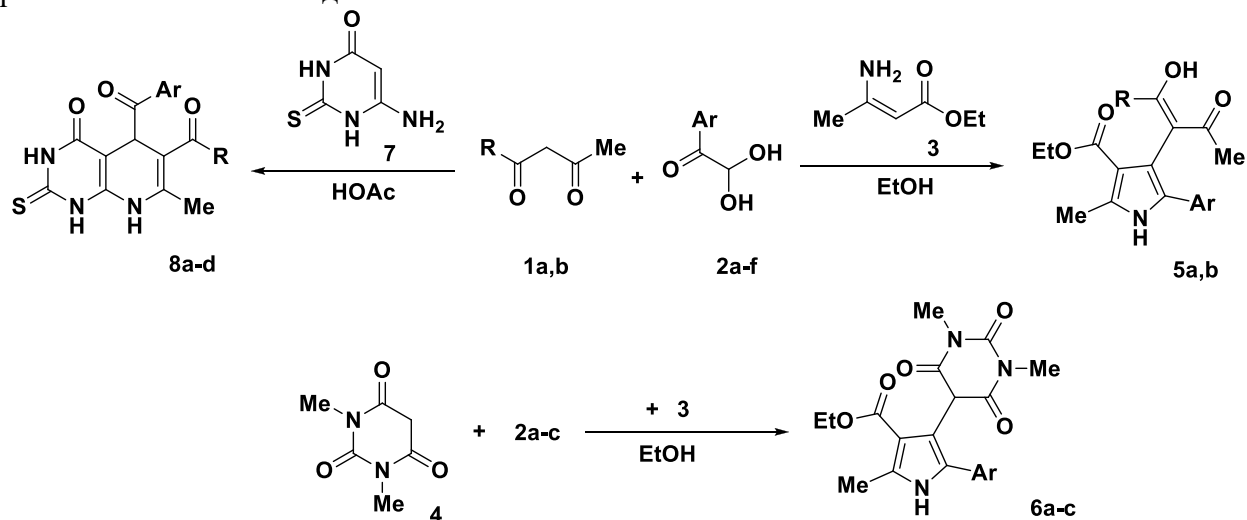
2. Pokhodylo, N.T.; Matychuk, V.S.; Obushak, M.D. *Tetrahedron.* **2009**, *65*, 2678–2683.

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ПРОЛІВ ТА ТЕТРАГІДРОПІРИДО[2,3-*D*]ПРИМІДИНІВ ЗА УЧАСТЮ АРИЛГЛЮКСАЛІВ І 1,3-БІНУКЛЕОФІЛІВ

Чечіна Н.В., Колос Н.М.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
61022, Харків, пл. Свободи, 4; kolos_n@ukr.net

Нами досліджено реакції арилглюксалів **1a-f**, енаміну **3** та 1,3-дикарбонільних сполук **1a,b** (ацетилацетон, бензоїлацетон, 1,3-диметилбарбітурової кислоти **4**), в результаті яких були одержані тетразаміщені похідні пірольного ряду **5a,b** та **6a-c**, відповідно. Взаємодію у випадку піролів **5, 6** проводили шляхом послідовного введення реагентів: спочатку нагрівали арилглюксаль з β -дикетонами **1** або кислотою **4**, потім додавали амінокротонат **3**, оскільки останній легко реагує з арилглюксаліями в даних експериментальних умовах, формуючи похідні 4-гідроксипіролу [1]. В аналогічній конденсації за участю 6-аміно-2-тіоурацилу були одержані тетрагідропіридо[2,3-*d*]-піримідини **8a-d**. Синтез піридопіримідинів **8** було також здійснено і в умовах трикомпонентної взаємодії.



R= Me, Ph; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-EtC₆H₄, 4-NO₂C₆H₄;

Структури синтезованих сполук було встановлено за допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу.

1. Н. Н. Колос, В. В. Зубарь, И. В. Омельченко, В. И. Мусатов, Химия гетероцикл. соединений, **4** (52), 237-243 (2016).

СИНТЕЗ ТА ГІПОГЛІКЕМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДИСУЛЬФОНІЛКАРБАМІДОКАЛІКС[4]АРЕНІВ

Чжен О.І., Родік Р.В., Войтенко З.В.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13. sasha.chzhen@gmail.com

² Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, вул. Мурманська, 5.

На цукровий діабет другого типу (ЦД-2) припадає понад 90% випадків діабету в США та в багатьох інших розвинених країнах. Смертність від ЦД пов'язана з ускладненнями, основними з яких є порушення пам'яті (переважно короткострокової), ураження психіки, гіпо- та гіперглікемія, підвищена чутливість до інфекційних хвороб, периферичні нейропатії, мікро- та макроваскулярні порушення. Лікування ЦД-2 поділяють на 3 етапи. На першому етапі розпочинають з корекції способу життя і призначення фармакологічних препаратів «золотого стандарту» – похідних бігуаніду метформіну та сульфонілсечовини – глібенкламіду. Останній є представником третього покоління сульфонілсечовин і був введений в практику у 1969 р. Проте, даний препарат не є ідеальним та має побічні ефекти, зокрема при тривалому використанні.

Наші попередні дослідження свідчать, що введення декількох сульфонілсечовинних груп на каліксаренову платформу веде до появи значної гіпоглікемічної дії у синтезованих макроциклів.¹ З метою дослідження впливу амфільності (ліпофільності) дисульфонілкарбамідокалікс[4]аренів на здатність знижувати концентрацію глюкози в крові ми синтезували ряд каліксаренів **2a–c** (Схема 1) та протестували їх гіпоглікемічну дію (Рис. 1).

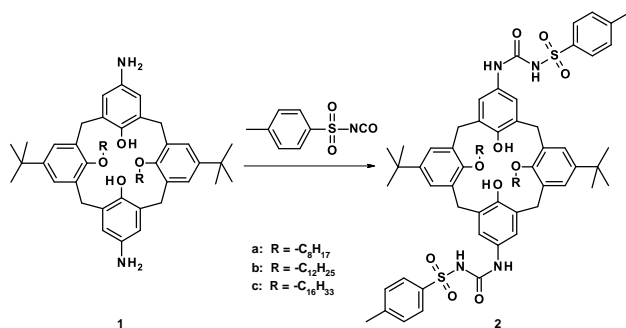


Схема 1

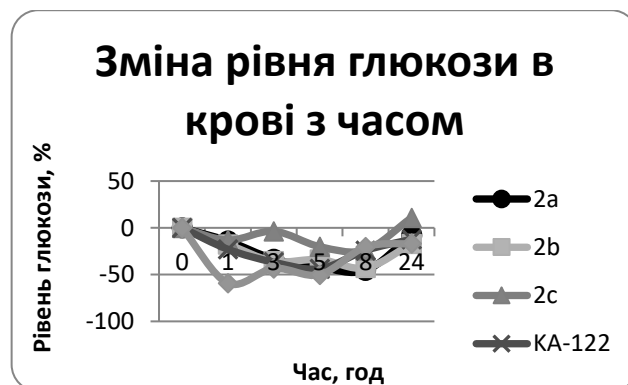


Рис. 1

Для отримання каліксаренів **2a–c** було розроблено трьох-стадійні методи синтезу раніше невідомих діамінокаліксаренів **1a–c** із загальним виходом ~30%. Останні при взаємодії з невеликим надлишком тозилізоціанату легко утворюють цільові каліксарени з виходами 60–65%. Гіпоглікемічна активність синтезованих макроциклів була досліджена на білих мишах в дозах 1–100 мг/кг ваги. Отримані дані (рис. 1) свідчать, що всі синтезовані дисульфонілкарбамідокаліксарени володіють гіпоглікемічними властивостями. Але введення на нижній вінець макроциклу гексадецильних груп зменшує ступінь фізіологічної дії. Ймовірно, оптимальною є довжина алкільних груп у 3 або 8 атомів вуглецю, але це потребує подальших детальних досліджень.

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИАМАНТАНОНА БОРАНОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ CBS-1,3,2-ОКСАЗАБОРОЛИДИНОМ

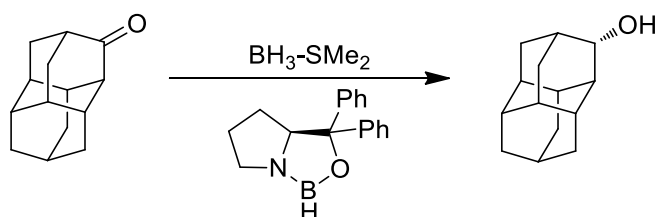
Старов Д.А., Шамота Т.В.

Национальный технический университет Украины
Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского
03056, Киев, пр-т Победы, 37, vshamota@rambler.ru

Гидрокси-производные диамантана в последнее время находят широкое применение в качестве исходных соединений для получения модификаторов поверхности металлов, для создания новых перспективных лигандов асимметрического катализа, а также для создания новых передающих устройств в нанoeлектронике [1]. Представляют несомненный интерес и хиральные гидрокси-производные диамантана.

Настоящая работа посвящена исследованию реакции асимметрического восстановления прохиральных кетонов – производных диамантана, а также изучению свойств продуктов этой реакции – хиральных спиртов.

В качестве исходного соединения был выбран диамантанон, который получали с использованием ранее разработанной методики, исходя из диамантана [2]. Выбор катализатора основывался на использовании лучшей на сегодняшний день системы для асимметрического восстановления прохиральных кетонов – CBS-1,3,2-оксазаборолдин-боран, который почти во всех случаях обеспечивает высокую энантиоселективность [3].



1. N. A. Fokina, B. A. Tkachenko, A. Merz, M. Serafin, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4738–4745. R. Hrdina, F. M. Metz, M. Larrosa, J.-P. Berndt, Y. Y. Zhygadlo, S. Becker, J. Becker, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 6231–6236.
2. NT Нос, АО Kushko, AA Fokin, VN Rodionov, *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52 (8), 1209-1211.
3. Deloux, L.; Srebnik, M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 763–784. Corey, E. J.; Helal, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1986–2012. Corey, E. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1650–1667. Glushkov, V. A.; Tolstikov, A. G. *Russ. Chem. Rev.* **2004**, 73, 581–608. Cho, B. T. *Tetrahedron* **2006**, 62, 7621–7643.

Работа выполнена под руководством доц. Родионова В.М. и к.х.н. Кушко А.О.

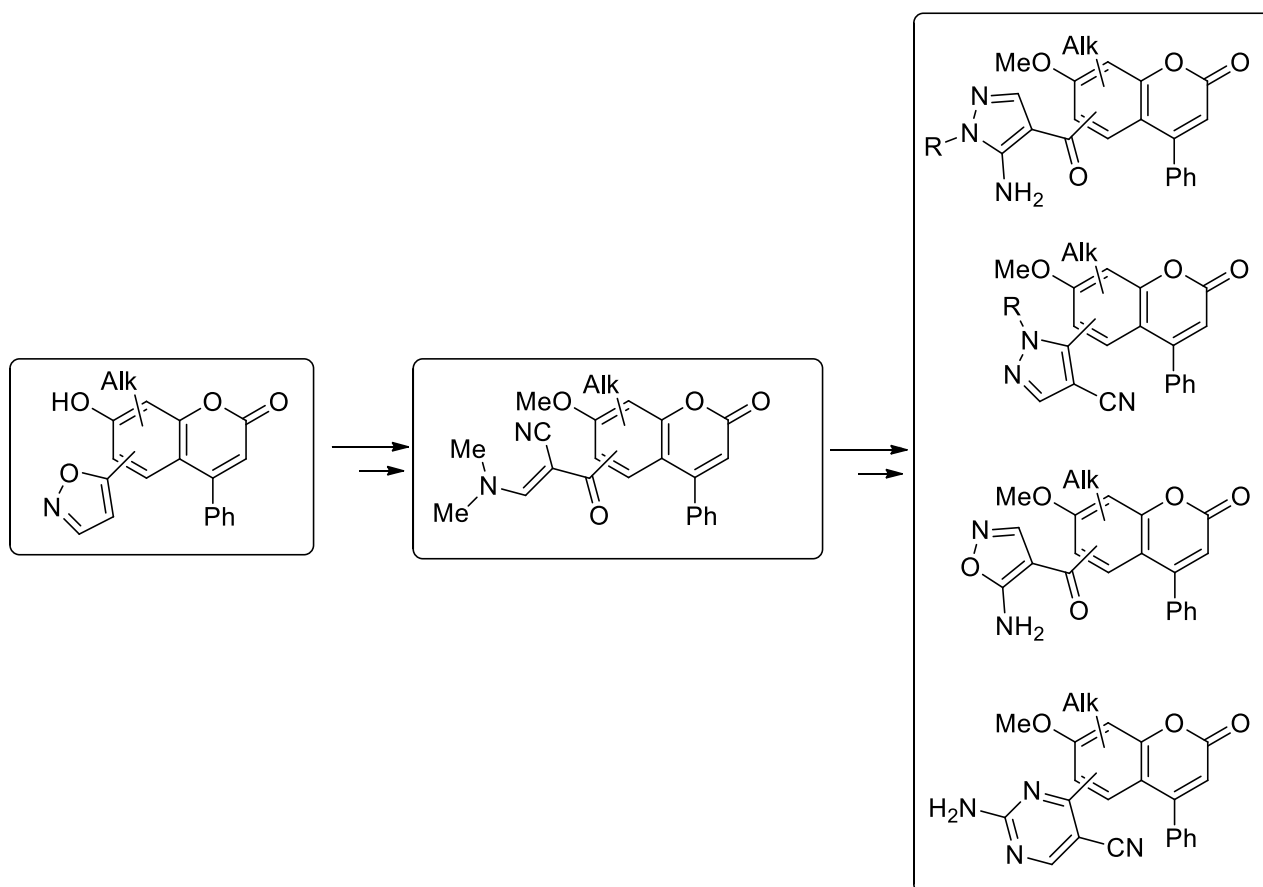
СИНТЕЗ ТА ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ АНАЛОГІВ НЕОФЛАВОНІВ

Шевцов М.І., Москвіна В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

Похідні неофлавонів (4-арилбензопіран-2-онів) широко розповсюджені в природі та володіють різноманітними корисними біологічними, хімічними та спектральними властивостями. В свою чергу, кумарини із гетероциклическими замісниками в 5-8-му положеннях бензопіран-2-онової системи майже не відомі, тому розробка методів їх синтезу є науково обґрунтованою задачею, оскільки такі сполуки можуть бути використані для подальшої синтетичної модифікації та пошуку біорегуляторів різноманітної дії.

Взаємодія 6(8)-ізоксазолінеофлавонів із DMFDMA проходить з розкриттям ізоксазольного циклу з утворенням ціаноенамінокетонів. Досліджені реакції гетероциклізації сполук типу під дією гідразину, метилгідразину, гідроксиламіну та гуанідинів в різних умовах. Запропонована синтетична методологія конструювання 6- та 8-гетарилнеофлавонів із гетероциклическими фрагментами амінопіразолів, ціанопіразолу, аміноізоксазолу, аміноціанопіримідину.



Будова отриманих сполук надійно доведена, використовуючи методи ЯМР-спектроскопії, ІЧ- та мас-спектрометрії.

КОНСТРУЮВАННЯ ЗАМІЩЕНИХ 3-АМІНОТІОФЕНІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Шегедин М.В., Остап'юк Ю.В., Обушак М.Д.

Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія 6, 79005 Львів

maksymshehedyn@gmail.com

Фрагмент 3-амінотіофену входить до складу низки фармацевтичних препаратів, а багато похідних 3-амінотіофену виявляють різноманітну біологічну активність. Комбінація аміногрупи з іншими функційними групами у тіофеновому кільці надає можливості для подальшої модифікації молекули, що спонукає до пошуків нових підходів до синтезу функціоналізованих похідних 3-амінотіофену та до вивчення їхніх властивостей. Ми розробили синтетичну схему, де ациклічними попередниками для синтезу похідних 3-амінотіофену слугували α,α -дигалогенопропіонітрили, для яких запропоновано метод одержання, що включає взаємодію α -хлоракрилонітрилу з арендіазоній бромідами в умовах каталізу солями міді. Виходячи з 3-арил-2-бром-2-хлорпропіонітрилів, взаємодією з похідними меркаптооцтової кислоти одержували 2-заміщені 3-аміно-5-арилтіофени. Такий підхід дозволяє, зокрема, отримувати естери та амідні 3-аміно-5-арилтіофен-2-карбонових кислот. Досліджено трикомпонентну циклізацію: взаємодію 3-арил-2-хлоракрилонітрилів з одновуглецевими реагентами (бромнітрометан, хлорацетонітрил) і сульфідом натрію з утворенням 2-заміщених 3-аміно-5-арилтіофенів. З'ясовано, що при взаємодії 3-арил-2-бром-2-хлорпропіонітрилів з 4-меркаптоацетооцтовим естером відбувається доміно-реакція з утворенням похідних тієно[2,3-*b*]піридину. Знайдено умови одержання тієнілдіазонієвих солей і вперше успішно використано такі реагенти у реакції Меєрвейна (взаємодія з хлоракрилонітрилом). Виходячи з амідів 3-аміно-5-арилтіофен-2-карбонових кислот одержано 3-феніл-6-(*R*-феніл)тієно [3,2-*d*][1,2,3]триазин-4(3*H*)-они. Описана синтетична схема використана для конструювання заміщених 2-амінотієно[3,4-*d*][1,3]тіазолів, 3-аміно-4-нітро-тіофенів, 5*H*-[1,3]тіазоло[3,2-*a*]тієно[2,3-*e*]піримідин-5-онів, 6-фенілтієно[2,3-*b*]піразинів.

ЕЛЕКТРОФІЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ N-АРИЛПІРОЛІДЕНАЦЕТОНІТРИЛІВ

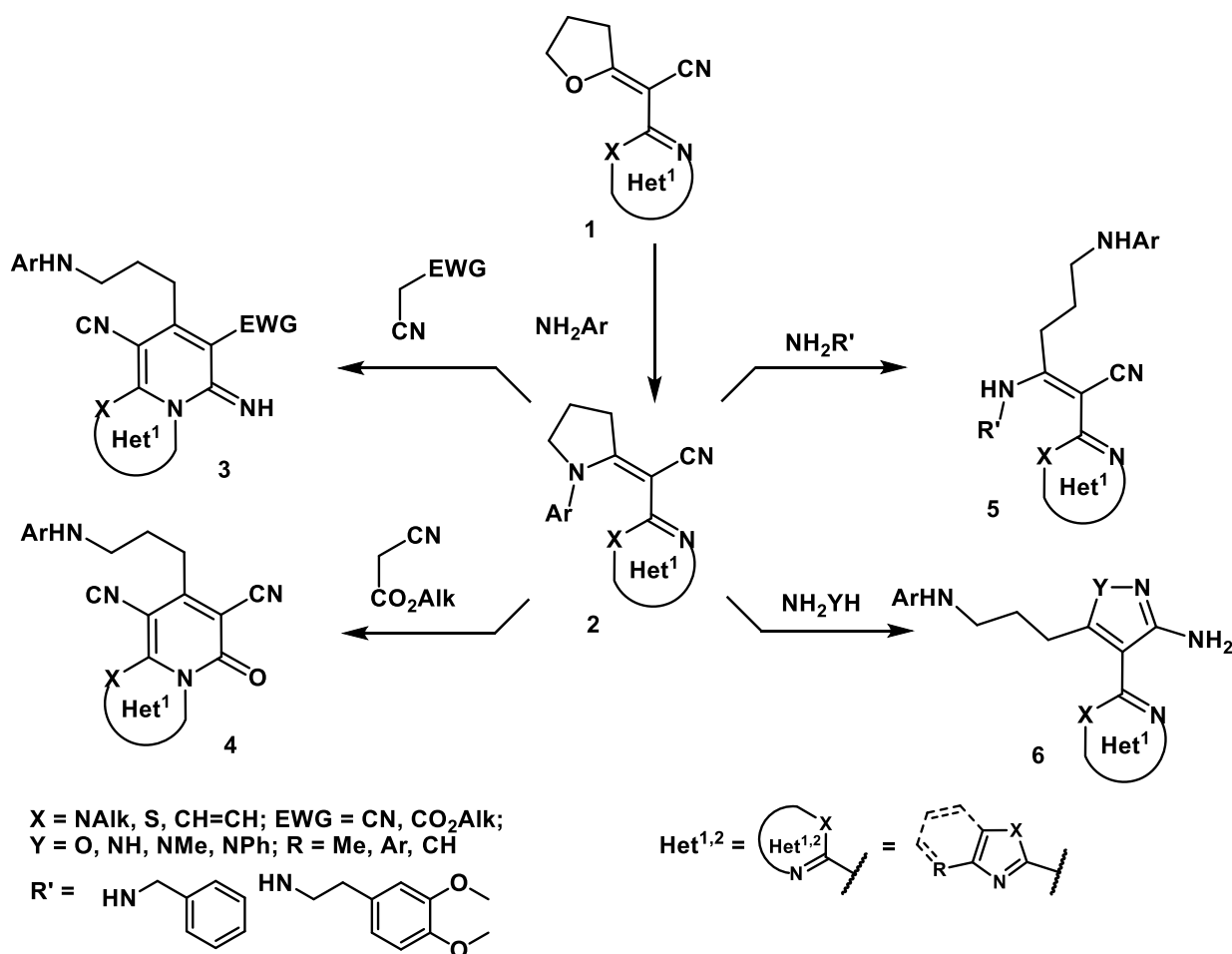
Шемеген Р.В., Макеев А.М., Хиля О.В., Кеда Т.Є.,

Запорожець О.А., Воловенко Ю.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *ruslana_shemegen@ukr.net*

Будова 2-гетарил-2-піроліденацетонітрилів (**2**) вказує на поліфункціональний характер цих сполук, що дає можливість застосовувати їх як синтетичну платформу для розробки препаративних методів синтезу нових гетероциклічних похідних.

Цільові сполуки **2** одержують взаємодією 2-гетарил-2-(дигідрофуран-2(3*H*)-іліден)ацетонітрилів **1** з ароматичними амінами.



Фрагмент акрилонітрилу, присутній у структурі 2-гетарил-2-(*N*-арилпіролідін-2-іліден)ацетонітрилів **2**, сприяє протіканню реакцій з моно- та бінуклеофільними реагентами, що приводить до утворення конденсованих похідних **3** і **4**, продуктів розкриття піролідинового фрагменту (**5**) або рециклізації (**6**).

Досліджено люмінесцентні властивості синтезованих сполук, зокрема показано перспективність похідних 1-іміно-4-ціанопіридинів як ацидиметричних сенсорів, що належать до різних типів «On/Off» реагентів. Встановлено залежність типу реагенту від будови його замісника та запропоновано схему "вмикання-вимикання" реагентів. На основі цих даних розроблено флюоресцентні методики визначення рН у різних діапазонах кислотності мікропроб.

НОВИЙ ПІДХІД ДО СИНТЕЗУ ПОХІДНИХ 1*H*-ПІРОЛО[1,2-*b*]-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

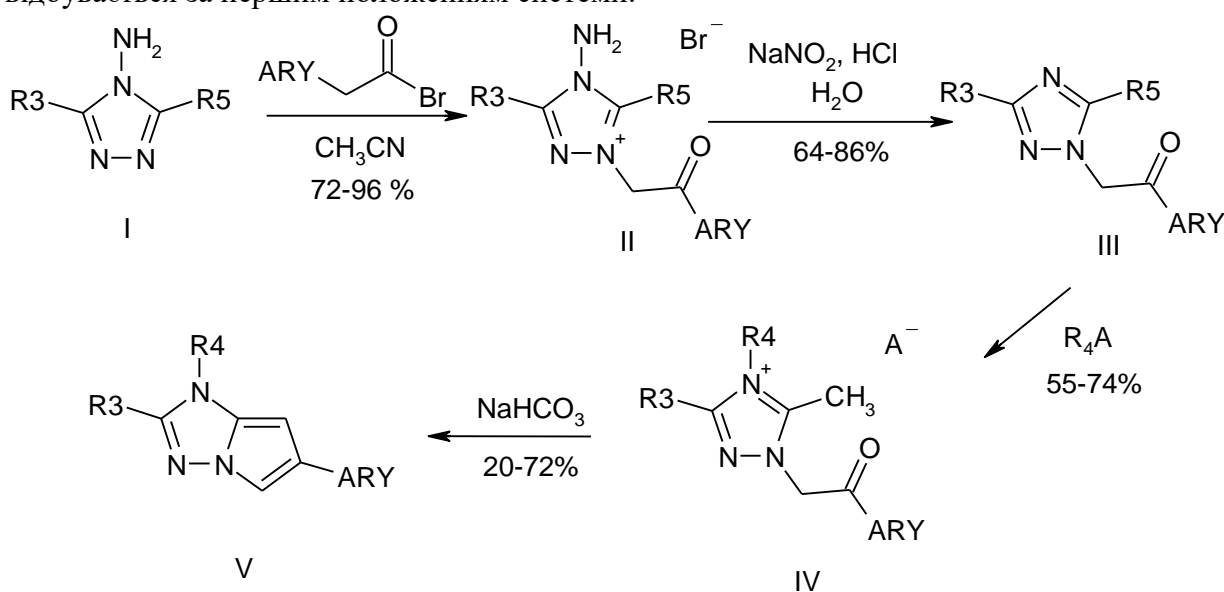
Шибєка І.Ю., Курилюк Л.І, Потіха Л.М., Ковтуненко В.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

shybekainga@gmail.com

Гетероциклічна система 1*H*-піроло[1,2-*b*]-1,2,4-триазолу описана [1] в 1972 році, шляхом циклізації 1-фенацильних солей 2-метил-3, 4-дизаміщених-1,2,4-триазолів, добутих кватернізацією 2-метил-3, 4-дизаміщених-1,2,4-триазолів. Ми пропонуємо новий підхід для їх синтезу за вказаною схемою, який базується на доступніших похідних 4-аміно-1,2,4-триазолу. Щодо першої стадії перетворення, то відомий лише один приклад кватернізації 4-аміно-1,2,4-триазолу складним 2-бromo-1-(2-гідрокси-4-метоксифеніл)-етаноном [2], який відбувається за першим положенням системи.



I: R₃=R₅= H; CH₃;

II: ARY= C₆H₅; 4- EtOC₆H₄; 4- NO₂C₆H₄; 4- CNC₆H₄; 4- FC₆H₄; 2- ClC₆H₄;
R₃=R₅= H; CH₃;

III: ARY= C₆H₅; 4- EtOC₆H₄; 4- NO₂C₆H₄; 4- CNC₆H₄; 4- FC₆H₄; 2- ClC₆H₄;
R₃=R₅= H; CH₃;

IV: A=J; Tos

ARY= C₆H₅; 2- ClC₆H₄; 4- EtOC₆H₄; 4- FC₆H₄;

R₃= CH₃;

R₄= CH₃; 2- ClC₆H₄; 4- NO₂C₆H₄;

V: ARY= C₆H₅; 2- ClC₆H₄; 4- EtOC₆H₄; 4- FC₆H₄;

R₃= CH₃;

R₄= CH₃; 2- ClC₆H₄; 4- NO₂C₆H₄;

Структури сполук II-IV доведено методами мас-спектрометрії, ¹H- та ¹³C-ЯМР спектроскопії та ІЧ спектроскопії.

[1] Производные 1*H*-пирроло[1,2-*b*]-*s*-триазола/ В.А.Ковтуненко, Ф.С.Бабичев. - Укр.хим.ж., 1972, т.38, №11.с.1143-1145.

[2] Emami, S.; Foroumadi, A.; Falahati, M.; Lotfali, E.; Rajabalian, S.; Ebrahimi, S-A.;

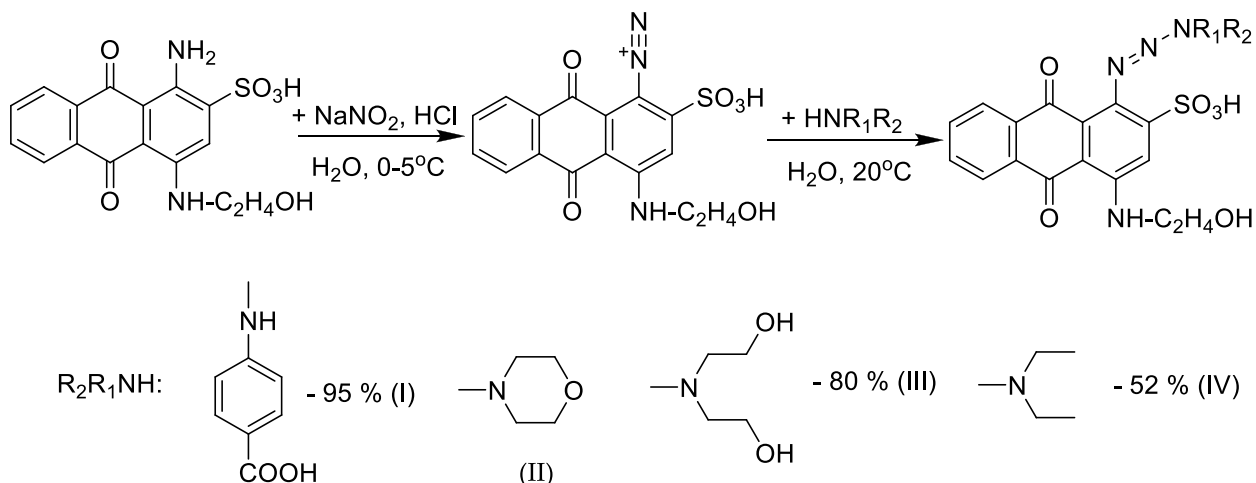
Farahyar, S.; Shafiee, A. //Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 2008, vol. 18, # 1 p. 141 – 146

СИНТЕЗ ТРИАЗЕНІВ НА ОСНОВІ 1-АМІНО-4-[(2-ГІДРОКСІЕТИЛ)АМІНО]-АНТРАХІНОН-2- СУЛЬФОКИСЛОТИ

Шупенюк В.І., Тарас Т.М., Олексюк Г.І.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76000, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57
taras.tanya.if@gmail.com

1-Аміно-4-[(2-гідроксіетил)аміно]-антрахінон-2-сульфо кислоту одержували з бромамінової кислоти реакцією нуклеофільного заміщення броду моноетаноламіном [1]. Діазотування 1-аміно-4-[(2-гідроксіетил)аміно]-антрахінон-2-сульфо кислоти проводили в воді при додаванні HCl (конц.), при 0-5°C в льодяній ванні. Розчин NaNO₂ в воді охолоджений до 0-5°C додавали періодично протягом 5 хвилин при перемішуванні. Через деякий час робили пробу на витік і визначали вміст діазо на йодному папері і знімали його розчином Р-солі. Після 1 години перемішування при 0-5°C діазо стає червоного кольору його відфільтровують до пастоподібного стану і швидко використовують для синтезу триазенів. Реакцію проводили за схемою:



Одержання триазенів проводили у водному середовищі до розчину аміно похідного додавали 4-[(2-гідроксіетил)аміно]-2-сульфоантрахінон-1-діазо. Реакцію середовища підтримували на рівні рН 8, проте це не завжди вдавалось, оскільки аміни, які ми використовували у синтезі мали різну основність. Одержані триазени висушували при 80-90°C і очищали колонковою хроматографією нерухома фаза Al₂O₃ для хроматографії, елюент ацетон:вода 2:8 приблизна швидкість витікання елюенту 50 мл хв.⁻¹. Реакція з такими аміно похідними, як *p*-амінобензойна кислота (I), та морфолін (II) відбувалась кількісно, з диетианоламіном (III) з високим виходом 80%. Проте, у випадку з диетианоламіном (IV) утворювалась суміш продуктів вихід основного 52%, що на нашу думку пов'язано із високою основністю аміну, який ініціює розклад діазосполуки.

Будова всіх одержаних сполук доведена методами ЯМР Н¹ спектроскопії, хроматомас-спектроскопії та елементним аналізом.

1. Шупенюк В.І., Тарас Т.М., Болібрех Л.Д. Нуклеофільне заміщення броду в бромамінової кислоті // Вісник національного ун-ту «Львівська політехніка». – 2016. - № 841. – С. 264 – 270.

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ АМФІФІЛЬНИХ КАТІОННИХ КАЛІКСАРЕНІВ З РЕАКЦІЙНОЗДАТНИМИ ГРУПАМИ

Шукін Є.О.¹, Родік Р.В.², Войтенко З.В.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64, 01033, Київ, Україна, shchukin.iev@gmail.com

²Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02660, Київ, Україна

Каліксарени – це перспективний клас макроциклічних сполук, який широко досліджується у різних галузях науки і техніки. В останні 15 років похідні каліксаренів, особливо водорозчинні та амфифільні є предметом зростаючого інтересу з боку біологічного кластеру наук [1]. Головною особливістю таких сполук є те, що вони здатні до самоорганізації у нанорозмірні міцели, що може бути використано для трансфекції [2], візуалізації біологічних мікрооб'єктів [3] або адресної доставки лікарських сполук [4].

Синтезовані раніше похідні завжди містили біля кватернізованого атому азоту два метильних залишки та бензильний фрагмент від каліксарену. Це дозволяє використовувати лише один сайт для приєднання функціональних (рецепторних) груп або для подальшої хімічної модифікації. З іншого боку, наночастинки, утворені катіонними каліксаренами, завдяки значному позитивному заряду неселективно проникають в живі клітини, що обмежує їх можливе застосування для діагностики.

Тому метою роботи було розробити методи синтезу нових типів тетракатіонних калікс[4]аренів, що містять приєднані до атому азоту реакційноздатні та/або функціональні групи різних типів. Для цього було досліджено кватернізацію тетрахлорометилкаліксарену I триетиламіном (Схема 1), який було обрано в якості модельної сполуки. Розроблений раніше метод кип'ятіння реагентів у тетрагідрофурані не приводив до утворення каліксарену II. Заміна розчинника на більш висококиплячий (діоксан) або безпосередньо на триетиламін сприяє проходженню реакції, але при цьому утворюються домішки, від яких не вдається відбитись. Збільшення полярності системи (диметилформамід:толуол, 2:1, v/v) та проведення реакції при температурі 80-90 °С протягом 4-6 годин дало найкращі результати.

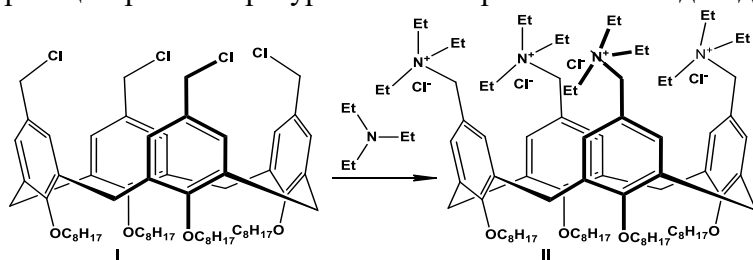


Схема 1

На наступному етапі було синтезовано третинні аміни А та В з реакційноздатними пропаргільними та альдегідними (з діоксолановим захистом) фрагментами та іоногенними сульфатними групами (Схема 2). В подальшому планується функціоналізувати калікс[4]арени за допомогою

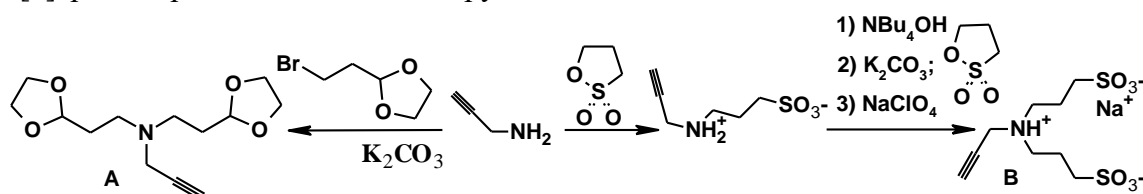


Схема 2

1. Rodik R.V., Boyko V.I., Kalchenko V.I., Calixarenes in Biotechnology and Bio-Medical Researches *Front., Med., Chem.*, –2016 – V. 8, – P. 206-301.
2. R. V. Rodik, A-S. Anthony, V. I. Kalchenko, Y. Mély, A. S. Klymchenko, *New J. Chem.*, 2015, 39, 1654-1664
3. I. Shulov, R. V. Rodik, Y. Arntz, A. Reisch, V. I. Kalchenko, A. S. Klymchenko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 1-6
4. G. Granata, I. Paterniti, C. Geraci, F. Cunsolo, E. Esposito, M. Cordaro, A. R. Blanco, S. Cuzzocrea, G. M. L. Consoli, *Mol. Pharmaceutics*, 2017, DOI: 10.1021/acs.molpharmaceut.6b01066

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

НАНОРОЗМІРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ SnO_2 ТА $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ З ДОБАВКАМИ ЦЕРІЙ ОКСИДУ ДЛЯ ГАЗОЧУТЛИВОГО ШАРУ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ ВОДНЮ

Арінархова Г.О., Матушко І.П., Олексенко Л.П., Максимович Н.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: anya_korulik@mail.ru

На сьогоднішній день одержання нових функціональних нанорозмірних матеріалів на основі SnO_2 та $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ обумовлене необхідністю створення високочутливих газоаналітичних приладів для контролю вмісту у повітрі вибухонебезпечних газів, зокрема, водню, витоки якого в повітря можуть створювати небезпечні ситуації. Перспективними детекторами є адсорбційно-напівпровідникові сенсори на основі SnO_2 ($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$), принцип дії яких полягає у зміні їх електричного опору у присутності аналізованого газу.

Для досягнення оптимальної величини електричного опору сенсорів на повітрі до складу їх газочутливого шару вносять добавки стибію. А підвищення чутливості сенсорів досягається введенням в матеріал каталітично активних добавок. Одним із активних каталізаторів є церій (IV) оксид завдяки наявності 4f-електронів, що зумовлює високу окисно-відновну активність при циклічних переходах від іону Ce^{4+} меншого за розмірами до більшого Ce^{3+} , високу кисневу ємність та рухливість кисню. Метою даної роботи було одержати нанорозмірні матеріалів SnO_2 та $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ з добавками церій оксиду, створити сенсори на їх основі та вивчити газочутливі властивості сенсорів до водню (40 ppm H_2).

Нанорозмірні матеріали на основі SnO_2 та $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ одержували золь-гель методом з використанням етиленгліколю. Добавки церію вводили методом просочування одержаних наноматеріалів розчинами церій (III) хлориду різної концентрації ($0,4 \cdot 10^{-2}$ – $2,0 \cdot 10^{-2}$ М). Методом ТЕМ встановлено, що розмір наночастинок матеріалу $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ змінюється від 5 до 23 нм, при цьому середній розмір складає 12 нм. Для SnO_2 розмір частинок від 5 до 25 нм, середній розмір - 15 нм. Методом РФА встановлено, що у зразках присутні лише рефлекси каситериту. З одержаних матеріалів виготовляли сенсори за товстоплівковою технологією. Встановлено, що величина електричного опору сенсорів на повітрі дослідження сенсорів зі збільшенням потужності нагрівача (температури сенсорів) зменшується лінійно, незалежно від введених концентрацій церію, що є типовим для напівпровідників.

Мірою чутливості сенсорів (γ) було відношення величини електричного опору сенсора на повітрі R_0 до величини електричного його електричного опору в воднево-повітряній суміші R_g . Встановлено, що добавки церію як до SnO_2 , так і до $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ збільшують чутливість сенсорів до 40 ppm H_2 при всіх їх робочих температурах. Виявлено, що при збільшенні температури сенсорів залежність чутливості до водню проходить через максимум при всіх концентраціях використаних розчинів CeCl_3 . Найвища чутливість сенсорів досягається при температурах, які відповідають потужності нагрівача 0,35 та 0,40 Вт, що можна пояснити відносно більшою кількістю адсорбованого кисню на поверхні газочутливого шару сенсора при підвищених температурах. Залежність чутливості сенсорів від вмісту церію має поліекстремальний характер з максимумами при концентраціях використаних розчинів $0,4 \cdot 10^{-2}$ М та $1 \cdot 10^{-2}$ М CeCl_3 . Найбільш чутливими сенсорами є одержані з розчинів з концентрацією церій хлориду $1 \cdot 10^{-2}$ М як серед систем на основі Ce/SnO_2 ($\gamma=6,5$), так і для систем на основі $\text{Ce}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ ($\gamma=4,1$). До того ж, найбільш чутливі сенсори на основі Ce/SnO_2 мають більшу швидкодію (3 с), ніж сенсори на основі $\text{Ce}/\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ (7 с).

Таким чином, добавки CeO_2 до газочутливого шару сенсорів на основі SnO_2 та $\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ значно збільшують їх чутливість до водню в широкому діапазоні та швидкодію, роблячи ці показники співставними з Pd-вмісними сенсорами.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ Ti-V-Si

Блажченко К.В.¹, Буланова М.В.², Мелешевич К. А.², Роскокоха Д.В.³

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; mail: blashtschenko_katja_bkw@rambler.ru

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України 03680, Київ, вул. Кржижановського, 3;

³Київський політехнічний інститут 03680, Київ, вул. Політехнічна, 35

Інтерес до нових високотемпературних матеріалів стимулював дослідження сплавів, особливе місце серед яких посідають силіциди перехідних металів. В цьому відношенні цікавою є система Ti-V-Si. Для сплавів системи V-Si характерні високі показники міцності, навіть при високих температурах, в поєднанні з низькою густиною, а легування їх титаном може призвести до суттєвого зміцнення матриці. Окрім цього в системі при вмісті 20 Si% утворюється V_3Si , один з найперспективніших матеріалів, що знайшов своє застосування в електроніці, через свою надпровідність. Легування сплавів системи Ti-Si ванадієм призводить до підвищення міцності та корозійної стійкості.

Таким чином розробка нових матеріалів на основі системи Ti-V-Si є актуальним завданням на сьогодні. Метою нашого дослідження є вивчення фазових рівноваг в системі Ti-V-Si при концентрації Силіцію менше 40%(ат.).

У цій роботі були експериментально досліджені структура литих та відпалених при 1300 °С сплавів системи, що містять 5, 10 та 20 % (ат.) Si. Сплави виплавляли в електродуговій печі з вольфрамовим невитратним електродом на мідному поді з водяним охолодженням в середовищі аргону, гетерованого розплавленим титаном. Сплави вивчали комплексом методів фізико-хімічного аналізу (локального рентгеноспектрального, рентгенівського фазового та диференційного термічного). За результатами роботи побудовано фрагмент діаграми плавкості та ізотермічного розрізу системи, проведено розрахунок параметрів ґратки та проаналізовано вплив концентрації на їх зміну.

Поверхня ліквідус системи у вивченій області концентрацій характеризується наявністю полів первинної кристалізації фаз на основі $(\beta Ti, V)$, (Ti_5Si_3) , (V_5Si_3) та (V_3Si) . Вказані області розділені кривими сумісної кристалізації цих фаз. Про положення моноваріантних кривих робили висновок з аналізу мікроструктури литих сплавів. Поверхня солідус системи у вивченій області концентрацій характеризується наявністю трифазних областей $(\beta Ti, V) + (Ti_5Si_3) + (V_3Si)$ і $(\beta Ti, V) + (V_3Si) + (V_5Si_3)$ та відповідних двофазних.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЛОКАЛЬНОЇ АТОМНОЇ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Al-Fe-Ge

Біловодська О.О., Яковенко О.М., Роїк О.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; e-mail: olha.belovodskaya@gmail.com

Сплави з перехідними металами на основі алюмінію набули широкого використання завдяки поєднанню їх антикорозійних та механічних властивостей, а також дешевизні та доступності природної сировини. Такі сплави, як, наприклад, суперсплави Al-Ni, характеризуються високими температурами плавлення, і тому актуальним є розробка економічно ефективних методів зварювання. Перспективним є метод дифузійного зварювання, згідно якого використовувані припої повинні мати низьку температуру плавлення та забезпечувати у розплавленому стані хорошу фізико-хімічну взаємодію із твердими фазами, а також мати подібні до них хімічний склад та структуру. Сплави, близькі до бінарної Al-Ge, мають низьку температуру плавлення ($t_{пл}$ для евтектики $424\text{ }^{\circ}\text{C}$) та добру змочуваність, проте характеризуються низькою пластичністю, яка покращується з додаванням перехідного металу. Потрібно зазначити, що фізико-хімічні процеси, які відбуваються на границі тверда фаза – рідкий припій, залежать від локальної атомної структури останнього. Проте питання впливу кожного компоненту на локальну атомну структуру рідкого припою є малодослідженим.

Було здійснено високотемпературне рентгенодифракційне дослідження та моделювання методом оберненого Монте-Карло локальної атомної структури розплавів системи Al-Ge-Fe при температурах 1000 та $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Склади досліджуваних сплавів були підібраний таким чином, щоб досліджувати вплив заміни одного компоненту на інший при сталому третьому компоненті: $\text{Al}_{20}\text{Ge}_{80-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 5, 15, 27, 55, 69$), $\text{Al}_{55}\text{Ge}_{45-x}\text{Fe}_x$ ($x = 0, 5, 15, 36, 45$), $\text{Al}_{85-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_{15}$ ($0, 9, 30, 42, 65$). Отримані експериментальні криві структурного фактору (СФ) та функцій парного розподілу атомів вказують на значний вплив добавок заліза на локальну атомну структуру розплавів. Як показано на рис.1, при вмісті $15\text{ ат.}\%$ Fe перший максимум СФ сильно відрізняється від такого ж для $\text{Al}_{20}\text{Ge}_{80}$. На основі детального аналізу структурних параметрів, отриманих із дифракційних даних та структурних моделей досліджених розплавів, встановлено, що значний вплив добавок Fe на локальну атомну структуру можна пояснити інтенсивними взаємодіями у парах Al-Fe та Fe-Ge, а також конкуренцією між атомами Al та Ge при формуванні локальної структури атомів Fe.

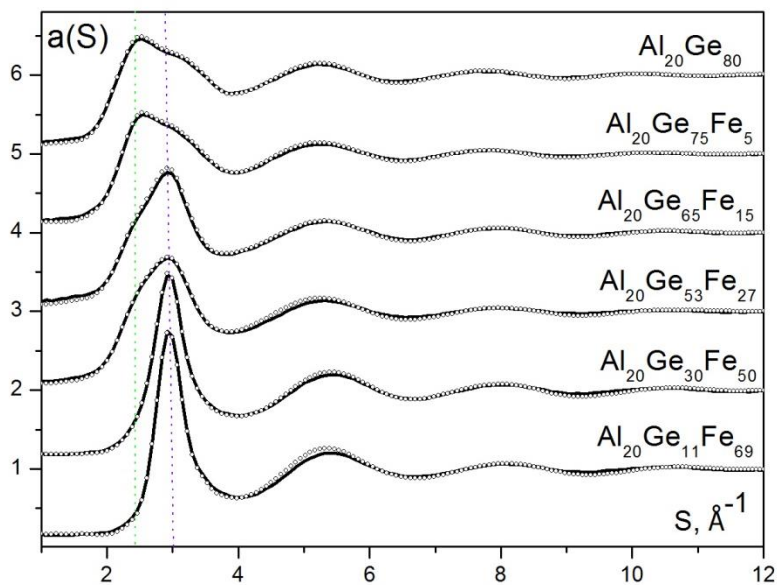


Рис. 1. Експериментальні (точки) та модельні (лінії) криві структурного фактору для розплавів $\text{Al}_{20}\text{Ge}_{80-x}\text{Fe}_x$ при температурі $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

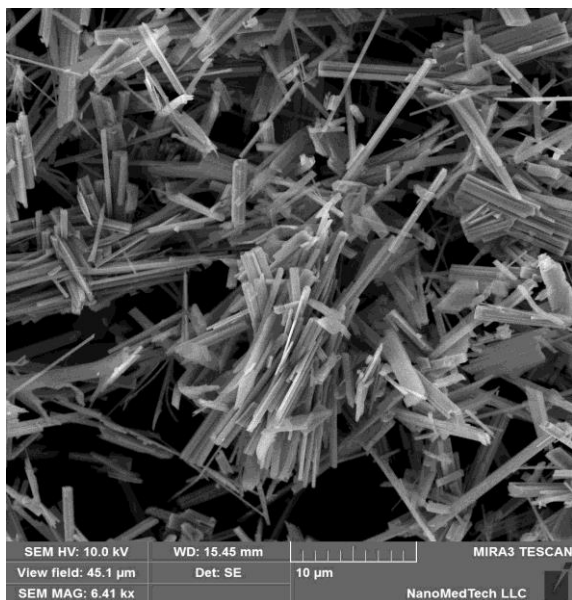
ОДЕРЖАННЯ, ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУР ШАРУВАТИХ НІОБАТІВ З НАНОЧАСТИНКАМИ CDSE@CDS ТА CDS

Білоус Л.О.¹, Козицький А. В.², Гродзюк Г.Я.², Андрюшина Н.С.²

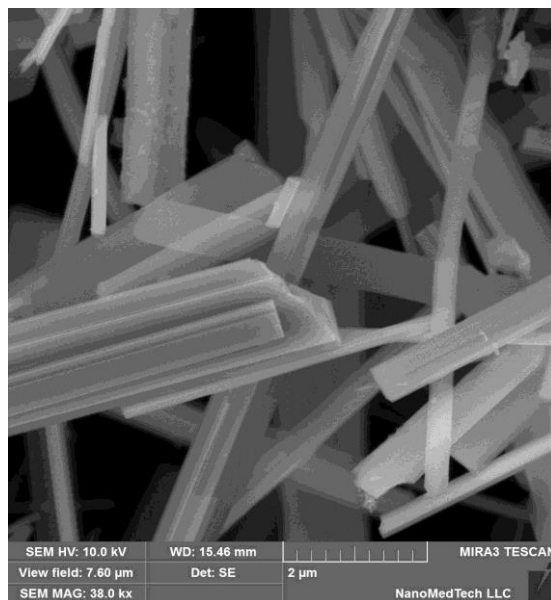
¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; 4475@ukr.net

²Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
03028, м. Київ, пр. Науки, 31

Одним із напрямків розробки нових фотокаталітичних та фотоелектрохімічних систем є одержання нових шаруватих напівпровідникових (НП) матеріалів та їх гетероструктур з наночастинками (НЧ) металів. Такі фотоактивні шаруваті НП матеріали за рахунок особливостей морфології часто проявляють вищу фотокаталітичну активність у ряді редокс-процесів у порівнянні з тими ж сполуками нешаруватої будови. В останні роки широкого застосування у фотокаталітичних системах набули сполуки ніобію (зокрема Nb_2O_5 , KNb_3O_8 , $K_4Nb_6O_{17}$), оскільки вони характеризуються високою хімічною стабільністю та фотоактивністю у процесах розкладу води, окиснення летких органічних сполук тощо. Метою даної роботи була розробка методів одержання шаруватих ніобатів та дослідження їх фотоелектрохімічних властивостей у модельних сонячних комірках з рідкими електролітами. В даній роботі нами досліджувались фотоелектрохімічні комірки на основі шаруватих ніобатів KNb_3O_8 (рис. 1), $K_3H_3Nb_{10,8}O_{30}$ та HNb_3O_8 . Було отримано ряд чутливих до видимого світла електродів на основі шаруватих ніобатів, сенсibiliзованих більш вузькозонними напівпровідниками. Одержані результати дослідження фотоелектрохімічних властивостей гетероструктур шаруватих ніобатів з НЧ CdSe@CdS та індивідуального сульфід кадмію вказують на перспективність використання таких широкозонних шаруватих НП ніобатів як конструкційних елементів сонячних комірок третього покоління.



а)



б)

Рис. 1. СЕМ мікрофотографії KNb_3O_8 , отриманого методом сплавлення.

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТУ, ДЕКОРОВАНОГО НАНООКСИДОМ ЦЕРІЮ

Бортник Н. В., Бричка А. В., Бакалінська О. М., Бричка С. Я., Картель М. Т.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17; e-mail: natalya.bortnyk@gmail.com

Оксид церію (CeO_2) виявляє значну каталітичну активність, обумовлену здатністю церію існувати в двох станах Ce^{3+} та Ce^{4+} та наявністю поверхневих дефектів, завдяки чому він має безліч практичних застосувань. Перехід у нанорозмірний стан покращує цю властивість CeO_2 внаслідок збільшення питомої площі поверхні, що робить наноксид церію ще більш перспективним об'єктом у галузі каталізу.

Для одержання церієвмісних наноккомпозитів було використано лускатий мікрографіт природного походження, що сформувався шляхом геологічної графітизації доісторичних органічних залишків – Micro 850 (Asbury Graphite Mills, Inc., США). Згідно з сертифікатом якості мікрографіт має частки розміром 3-5мкм, питому поверхню $S_{\text{пит}}=13,0\text{м}^2/\text{г}$, густину $\rho=2,26\text{г}/\text{см}^3$ та характеризується питомим опором $0,088\text{Ом}\cdot\text{см}$. Хімічний склад мікрографіту – $\geq 98,5\%$ С, $0,01\%$ Н, 0% N, вміст природних зольних елементів менший ніж 1% .

Декорування графіту наноксидом церію здійснювали за реакцією осадження нітрату церію у водному середовищі. В результаті цього отримали серію матеріалів з різним вмістом CeO_2 (1–20 мас. %). Морфологію мікрографіту та наноккомпозитів досліджено методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ, прилад MIRA3 LMU, TESCAN з розрізненням 1нм). СЕМ зображення мікрографіту (рис. 1а) підтверджує описані в сертифікаті морфологічні і структурні особливості. СЕМ зображення модифікованого мікрографіту свідчать про наявність декорувальних нанорозмірних частинок (рис. 1б, в), які можна з впевненістю віднести до CeO_2 . Розмір окремих частинок CeO_2 у модифікованих матеріалах для всіх зразків знаходиться у межах $7\text{--}15\text{нм}$ з переважним розміром близько 10нм .

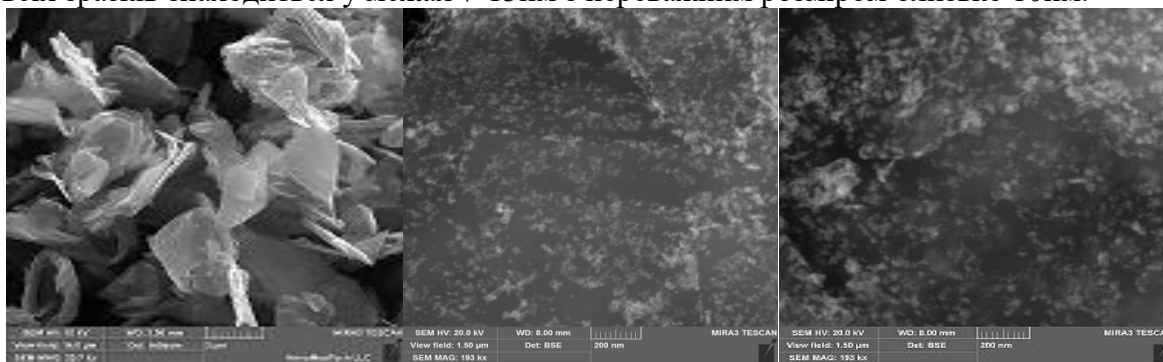


Рис. 1. СЕМ зображення мікрографіту (а, м. м. $2\mu\text{м}$) та наноккомпозитів з вмістом оксиду церію 12% (б, м. м. 200нм) і 20% (в, м. м. 200нм)

Каталітичні (ензимоподібні) властивості отриманих матеріалів досліджували у реакції розкладання пероксиду водню за різних значень рН середовища. Для отримання кінетичних даних вимірювали об'єм кисню, що виділяється в результаті реакції. Каталітичну активність оцінювали за константою Міхаеліса (K_m), яку розраховували графічним методом у координатах Лайнуівера-Берка.

Результати досліджень показали, що каталітична активність досліджуваних матеріалів залежить від рН середовища з максимумом в межах $8,5\text{--}9,5$. Також було встановлено суттєве зростання каталітичної активності наноккомпозитів у порівнянні з вихідними матеріалами (графітом та CeO_2), що доводить доцільність створення таких наноккомпозитів та робить їх перспективними катализаторами для розкладання пероксидних сполук.

СОРБЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ УРАНИЛА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИДРАТИРОВАННЫМ ZrO_2

Галуцкая И. Ю.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
65082, Одесса, Дворянская 2, e-mail: iren_galutskaya@ukr.net

Рациональное использование водных ресурсов является одной из актуальных задач, в решении которых большая роль отводится очистке сточных вод различных производств. При этом особое значение имеет контроль содержания тяжелых и радиоактивных металлов, являющихся одними из наиболее опасных в биологическом отношении компонентами природных вод. Необходимым является расширение ассортимента сорбционных материалов для очистки природных и сточных вод от тяжелых и радиоактивных металлов.

Цель работы: изучить эффективность извлечения соединений уранила из карбонатных модельных растворов с помощью анионообменной смолы, модифицированной гидратированным оксидом циркония.

В качестве сорбентов использовали анионообменную смолу ЭДЭ-10П (АС-0) и образцы (АС-1, АС-2, АС-3, АС-4, АС-5), представляющие собой модифицированные ZrO_2 аниониты на ее основе, синтезированные в Институте общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины. Используемые модифицированные аниониты отличались условиями синтеза: гидратированный ZrO_2 осаждали в фазе анионита путем последовательной обработки 0,1М (АС-1, АС-2) или 1 М (АС-3, АС-4, АС-5) растворами $ZrOCl_2$ и 1М растворами NH_4OH . Образец АС-5 дополнительно обрабатывали 80 % раствором глицерина, что способствовало изменению структуры и сорбционной способности анионита. Исследуемые сорбенты отличались также температурным режимом (20 и 100°C) их модификации. Сорбатами служили модельные растворы ацетата уранила ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) в присутствии 0,02 моль/дм³ $NaHCO_3$. Исходные значения pH растворов равнялась 8,3. При данных условиях уран (VI) присутствует в растворах в виде смеси карбонатных комплексов уранила состава $[UO_2(CO_3)_2]^{2-}$ и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Сорбцию урана (VI) исследуемыми анионитами проводили в статических условиях при температуре $20 \pm 2^\circ C$ в течении 0.5 – 7.5 ч при расходах сорбентов 2 и 4 г/дм³. Содержание урана(VI) в растворах после сорбции определяли фотометрически в виде комплекса с арсеназо III.

Проведенные исследования показали, что извлечение соединений урана (VI) из карбонатных модельных растворов с pH 8.3, при расходе сорбента 2 г/дм³ протекает на 91-99,5 %, причем для этого требуется длительное время (5,5-7 ч). Низкая скорость сорбции связана, очевидно, с незначительной скоростью диффузии и малой подвижностью анионов $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, а также со стерическими препятствиями, возникающими при их сорбции. При изменении pH растворов до 7 время сорбции уменьшается до 2-4 ч (расход сорбентов 2 г/дм³) и до 1-1,5 ч (расход сорбентов 4 г/дм³) при сохранении высокой степени сорбции урана (90-99,5 %). Улучшению кинетики сорбции способствует содержание в растворах сорбата с pH 7 исключительно бикарбонатных комплексов уранила. Из апробированных модифицированных анионитов для извлечения урана(VI) из карбонатных модельных растворов наиболее целесообразно использовать образец АС-3, полученный обработкой исходного анионита 1М растворами $ZrOCl_2$ и NH_4OH и температуре 20°C.

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ СПІНОВІ ПЕРЕХОДИ В ЦІАНОГЕТЕРОБІМЕТАЛЬНИХ КАРКАСАХ

Голуб Б.О.¹, Шилін С.І.¹, Фрицький І.О.¹, Гуральський І.О.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601, Київ; bohdan.golub@univ.kiev.ua

Клатратами називаються сполуки, що здатні утримувати в своїх структурних порожнинах різноманітні молекули та йони. Вони викликають цікавість як матеріали для детекції та розділення промислово важливих речовин.

Спіновий перехід - явище переходу комплексів d^4 - d^7 металів між низькоспіновим і високоспіновим станами під дією різноманітних зовнішніх факторів. Комбінація сорбційних властивостей клатратів і явища спінового переходу¹ спостерігається в родині ціанометалатів – так званих аналогів клатратів Гофмана. В цих сполуках йони феруму(II) знаходяться в октаедричному координаційному оточенні місткових ціанідних йонів та азинових лігандів. Спіновий перехід в даних комплексах провокує зміну магнітної сприйнятливості, оптичних властивостей та спричиняє зміну структурних характеристик через подовження зв'язків ферум-ліганд. Чутливість спінового переходу до впливу гостей молекул робить дані комплекси перспективними для використання як активні елементи хімічних сенсорів.

Нами було синтезовано та досліджено два комплекси $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]^{2+}$ (I) та $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{MeCN}^3$ (II) (pz = піразин), які мають найвищі температури спінового переходу для даного класу сполук: 367K та 349K (режими нагрівання та охолодження) для I, 370K та 356K для II. Обидва клатрати демонструють термічний гістерезис спінового переходу 18K та 14K, відповідно. Комплекс I не має доступних для сорбції пор; на відміну від нього, комплекс II кристалізується із гостьовим ацетонітрилом, що вивільняється після першого переходу в високоспіновий стан через високу температуру переходу. При спіновому переході комплекс I зазнає анізотропного розширення кристалографічної комірки, що включає видовження вздовж кристалографічної вісі *c* на 10,6%, і звуження вздовж вісі *b* на 9,6%. Наведені особливості роблять перспективним застосування цих координаційних полімерів для розробки молекулярних машин, термохромних індикаторів, мікротермометрів тощо.

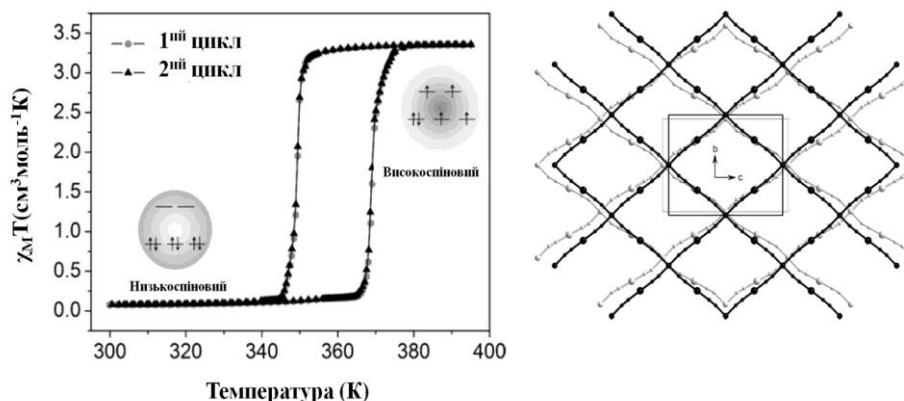


Рис. 1. Температурна залежність магнітної сприйнятливості комплексу I (зліва); кристалічні структури комплексу I в низькоспіновому (чорний) і високоспіновому (сірий) станах (справа)

1. P. Gülich, H. Goodwin / *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, 2004, **1**, 1–47.
2. I.A. Gural'skiy, B.O. Golub, S.I. Shylin, V. Ksenofontov, H.J. Shepherd, P.R. Raithby, W. Tremel, I.O. Fritsky / *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, **2016**, 3191–3195.
3. I.A. Gural'skiy, S.I. Shylin, B.O. Golub, V. Ksenofontov, I.O. Fritsky, W. Tremel / *New J. Chem.*, 2016, **40**, 9012-9016.

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТАБІЛІЗАТОРІВ ПОЛІСТИРОЛУ НА ОСНОВІ ФЕНІЛМАЛЕІМІДІВ ТА ФЕНІЛСУКЦИНІМІДІВ

Гусак А. О.¹, Карабець Ю. М.¹, Біліна Д. В.², Колендо О. Ю.¹, Бєда О. А.¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; gusak.alina.9e1@gmail.com

²Лабораторія антидопінгового контролю Національного антидопінгового центру
04112, Київ, вул. І.Сікорського, 8

Полістирол (ПС) – промисловий полімер, який набув широкого застосування. Завдяки хорошим механічним властивостям та низькій газопроникності ПС в основному використовують для виготовлення пакувальних матеріалів, екструзійних плит та побутової електроніки. Серед хімічних процесів, що протікають в ПС при його старінні, найбільшу роль відіграє термоокиснювальна деструкція – перетворення полімера під впливом теплоти та кисню.

В промислових цілях важливим є використання термостабільних форм полімеру, які отримують введенням в полімер необхідної кількості стабілізаторів. Введення невеликої кількості (до 5 мол. %) стабілізуючих добавок в полімерний ланцюг шляхом кополімеризації – ефективний спосіб стабілізації полімерів. Зокрема, перспективними в даних цілях є циклічні амідні, оскільки sp^2 -гібридизований нітроген, реагуючи з вільними радикалами, інгібує радикальні процеси розкладу полімерів.

В роботі проведено мас-спектрометричні дослідження механізмів м'якої фрагментації ряду фенілмалеїмідів, продуктів їхньої (4+2) конденсації із циклопентадієном та фураном, а також сукцинїмідних аналогів (для мас-спектрометричних досліджень було синтезовано аналоги із пропіонатною групою замість метакрилатної). Термостабілізуючий вплив цих сполук на полістирол було встановлено раніше^{1,2}: температура початку розкладу ПС, який містить 3 мол. % добавки у полімерному ланцюгу, в умовах термічного аналізу підвищується на 30-40 °С в порівнянні із нестабілізованим. Раніше було висунено² гіпотезу про розклад імідних кілець із утворенням фенілізоціанатів та фенілнітренив, які є активними радикальними пастками. Метою даної роботи була перевірка цієї гіпотези.

Мас-спектрометричні дослідження проводилися із розчинами чистих сполук в умовах ES-іонізації (йонне джерело обладнане приставкою для первинної фрагментації за атмосферного тиску) на квадрупольних приладах стандартної компоновки QqQ, фрагментація в комірці q2 за допомогою зіткнень із атомами Ar із можливістю змінювати енергію зіткнення. Такий вибір було зумовлено тим, що фрагментація при зіткненнях має моделювати процеси термічної фрагментації, які перебігатимуть при нагріванні у товщі полімеру.

За результатами досліджень можна зробити висновок, що в процесах, що моделюють термічну фрагментацію, основний вклад дійсно дає фрагментація в імідній частині молекули, однак йонів ізоціанату не зареєстровано, оскільки заряд залишається на інших фрагментних іонах. Реконструкція закономірностей фрагментації та спектри втрати нейтральних частинок дозволяють, тим не менш, стверджувати, що припущення про утворення фенілізоціанатів за умов фрагментації зіткненням справді відповідає дійсності.

1. Iepishkina et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 486 (2008), 340.
2. Nestorak et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 536 (2011), 208.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕКОТОРЫХ ТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Денисюк М.Ю., В.И. Воробьева, Фатеев Ю.Ф., Безносик Ю.А.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени И. Сикорского»
Украина, Киев; muwka94@bigmir.net

Развитие квантово-химических методов органической химии, которые способствуют разработке теоретических предпосылок подбора и синтеза эффективных ингибиторов коррозии является актуальным. Используя вычислительные методы квантовой химии, можно получить информацию на уровне электронного строения молекул и атомов, структурную и энергетические характеристики. В качестве объекта исследования было рассмотрено терпеновые соединения – линалоола и нерола. Квантово-химические расчеты молекулярных диаграмм проводили по программе *HyperChem Version Professional Release 6.03*. Энергетические характеристики молекулы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Энергетические параметры молекул терпеновых соединений

Молекула	$E_{ВЗМО} (eV)$	$E_{НВМО} (eV)$	$\Delta\varepsilon (В-Н) (eV)$	ω
Нерол	-9,694	0,515	10,20	1,14
Линалоол	-8,227	-0,283	7,944	1,06

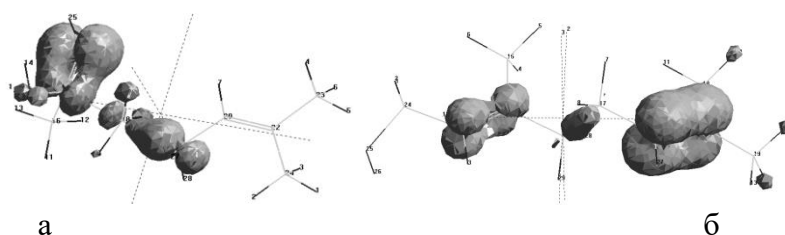


Рис. 1. Графическое распределение энергии ВЗМО, по данным квантово-химических расчетов

Полученные результаты свидетельствуют, что все рассмотренные молекулы имеют низкие значения электрофильности (ω), а следовательно, выступают в качестве нуклеофилов. Рассчитанные параметры свидетельствуют, что для линалоола размещение волновой функции совпадает с отрицательным значением заряда на атоме кислорода, что повышает адсорбционную способность молекулы. Волновая функция для нерола размещена на атомах $C=C$ связи, указывает на большую адсорбции именно по этим атомам. Адсорбционная способность молекулы линалоола повышена за счет возможности адсорбции по донорно-акцепторному механизму $-OH$ группы, и π связи группы $C=C$.

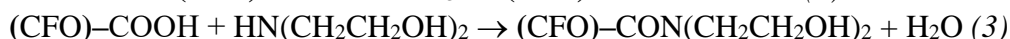
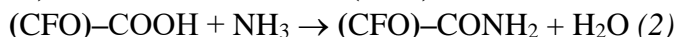
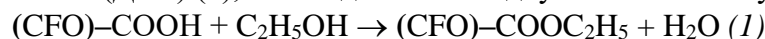
ХІМІЧНА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ КАРБОН-ФЛУОРОКСИДНИХ НАНОЧАСТИНОК

Десяткіна О.В., Коритко Д.М., Плехова А.В., Алексєєв С.О., Скришевський В.А.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; oksankanahorna@gmail.com

Однією з основних тенденцій у сучасній науці є мініатюризація об'єктів та широке застосування наночастинок різноманітної етимології у матеріалознавстві, медицині тощо. Значний інтерес представляють наночастинки з високою біоспорідненістю та флюоресцентними властивостями, оскільки їх зручно використовувати у якості ліків або біомаркерів. Важливими факторами, що зумовлюють здатність наночастинок проникати у живі клітини та їх органели, є хімічний склад поверхневих груп, гідрофобність та заряд наночастинок.

Об'єкт дослідження у даній роботі - нещодавно синтезовані наночастинки карбон-флуорооксиду (CFO)¹, що проявляють флюоресцентні властивості та високу біосумісність². Наявність великої кількості поверхневих карбоксилатних груп та лабільних зв'язків флуор-карбон у складі цих частинок надають широкі можливості для їх хімічної функціоналізації. Нами проведено функціоналізацію CFO такими модифікаторами, як етиловий спирт (1), аміак (2) та диетаноламін (ДЕА) (3), взаємодія якими відбувається за наступними схемами:



Пройдення реакцій модифікування було підтверджено методами ІЧ спектроскопії (рис. 1), температурно-програмованої мас-спектрометрії та елементним аналізом.

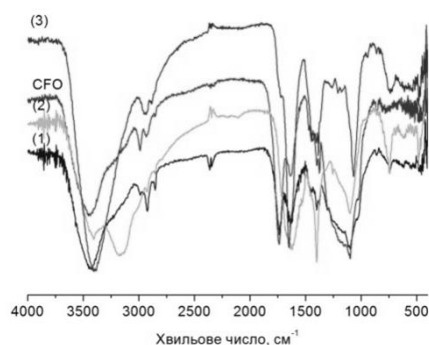


Рис.1 ІЧ спектри пропускання зразків CFO, (1), (2), (3).

Зразок	Зета-потенціал, мВ	Квантовий вихід фотолюмінісценції
CFO	-41	0,38
(1)	-14,9	0,36
(2)	-12,8	-
(3)	12,1	3,3

Для одержаних модифікованих частинок досліджено фотолюмінісцентні властивості, а також проведено аналіз методом динамічного світлорозсіювання. Показано, що як вихідні частинки, так модифіковані є фотолюмінісцентними з максимумом емісії при 520 нм. Квантовий вихід фотолюмінісценції, виміряний методом порівняння виявився порівняно невеликим: 0,3 - 0,4% (крім зразку з ДЕА, для якого він зростає до 3,3%). Всі частинки утворюють стійкі водні розчини, значення зета-потенціалу у яких зумовлено природою поверхневих груп. Зокрема, додатне значення потенціалу (+12 мВ) частинок з ДЕА вказує на його закріплення не тільки за схемою (3), але і за рахунок заміщення лабільних атомів флуору. Ймовірно, проходження цієї реакції і зумовлює зростання квантового виходу ФЛ.

1. S. Alekseev, D. Korytko, M. Iazykov, S. Khainakov, and V. Lysenko, Electrochemical Synthesis of Carbon Fluorooxide Nanoparticles from 3C-SiC Substrates, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119 (35), pp 20503–20514.

2. A. Kharin, O. Syshchuk, A. Geloan, S. Alekseev, A. Rogov, V. Lysenko and V. Timoshenko, Carbon fluoro oxide nanoparticles as fluorescent labels and sonosensitizers for theranostic applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, 16, 044601.

ВПЛИВ СКЛАДУ КАТАЛІЗАТОРА H-ZSM-5/Al₂O₃ НА РЕЖИМ ДИФУЗІЇ ТА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ СИНТЕЗУ ПРОПІЛЕНУ З МЕТАНОЛУ

Жох О.О., Стрижак П.Є.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
03028, Київ, пр. Науки, 33; e-mail al.zhokh@gmail.com

Синтез пропілену з метанолу є важливим промисловим процесом. Швидкість такого гетерогенно-каталітичного процесу визначається як швидкістю власне хімічних перетворень, так і швидкістю транспорту метанолу до поверхні каталізатора. Підвищення продуктивності гетерогенно-каталітичного процесу синтезу пропілену з метанолу можна досягти, наприклад, шляхом прискорення масопереносу метанолу у порах зерна каталізатора. Зазвичай процеси масопереносу описують рівнянням другого закону дифузії Фіка, який відповідає звичайній дифузії. У пористих тілах показано наявність аномальної дифузії, яка може бути швидшою або повільнішою порівняно зі звичайною фіківською дифузією. Встановлення впливу складу каталізатора на режим дифузії та швидкість гетерогенно-каталітичної реакції є важливим для дизайну оптимальних гетерогенних каталізаторів.

З метою встановлення впливу складу каталізатора на режим дифузії метанолу та швидкість гетерогенно-каталітичної реакції синтезу пропілену з метанолу методом співсаджень синтезовано каталізатори зі співвідношенням H-ZSM-5/Al₂O₃ = 1/0, 3/1 та 1/1 з різною пористою будовою. Сорбційними методами встановлено структурні та кислотні характеристики каталізаторів. Проведено дослідження каталітичної активності отриманих каталізаторів у реакції отримання пропілену з метанолу. Розраховано швидкість утворення пропілену з метанолу для каталізаторів з різним співвідношенням H-ZSM-5/Al₂O₃ з різною пористою будовою. Встановлено, що реакція перебігає у кінетичній області на зернах розміром менших за 0,5 мм.

Проведено експериментальне дослідження кінетики масопереносу метанолу у зерні каталізаторів з різним співвідношенням H-ZSM-5/Al₂O₃ з різною пористою будовою. Встановлено, що масоперенос метанолу у всіх каталізаторах є аномальним та описується рівнянням дифузії із дробовою похідною по часу. Дробова розмірність, яка визначає режим транспорту метанолу, залежить від співвідношення цеоліту та оксиду алюмінію у зерні каталізатора, але не залежить від пористої будови каталізатора. Збільшення кількості цеоліту у каталізаторі з 50% до 100% призводить до зміни режиму транспорту метанолу від швидкого супер-дифузійного (значення дробової розмірності 1,18) до повільного суб-дифузійного (значення дробової розмірності 0,80). В той же час збільшення середнього розміру пор каталізатора за незмінного кількісного співвідношення цеоліту та оксиду алюмінію не впливає на режим транспорту, оскільки значення дробової розмірності не змінюється. Встановлено, що залежності значення дробового коефіцієнта дифузії від товщини зерна каталізатора та розміру пор є аналогічними до залежностей звичайного коефіцієнта дифузії та коефіцієнта дифузії Кнудсена.

На підставі розрахованих значень швидкості утворення пропілену з метанолу, кнудсенівських та дробових коефіцієнтів дифузії метанолу у зерні каталізатора з різним співвідношенням H-ZSM-5/Al₂O₃ з різною пористою будовою встановлено, що залежність швидкості утворення пропілену з метанолу від дробового коефіцієнта дифузії є лінійною, а залежність швидкості утворення пропілену з метанолу від кнудсенівського коефіцієнта дифузії не має строгого характеру.

Таким чином на прикладі дослідження кінетики реакції синтезу пропілену з метанолу на каталізаторі H-ZSM-5/Al₂O₃ та кінетики масопереносу метанолу у порах зерна каталізатора H-ZSM-5/Al₂O₃ вперше показано лінійну залежність швидкості гетерогенно-каталітичної реакції від коефіцієнта аномальної дифузії.

ОСОБЛИВОСТІ ГАЗОФАЗНОГО АМІНУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ

Зубрицька Я.А., Діюк В.Є.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13, e-mail: zubrickaya_yana@mail.ru

Вуглецеві матеріали (ВМ) знаходять широке застосування в хімічній технології як адсорбенти, каталізатори та носії каталізаторів, завдяки ряду властивостей, які, в свою чергу, обумовлені будовою поверхні, хімічним складом, а також наявністю поверхневих функціональних груп. Тому вивчення особливостей структури вуглецевої поверхні, розробка методів підвищення вмісту поверхневих функціональних груп та дослідження фізико-хімічних властивостей нових ВМ є актуальною задачею, вирішення якої має велике практичне значення.

N-вмісні функціональні групи, як правило, забезпечують основні властивості поверхні ВМ. Завдяки цьому посилюється взаємодія поверхні ВМ з речовинами, що мають кислотні властивості, через диполь-дипольну взаємодію, ковалентний зв'язок та ін. Ефективним методом одержання N-вмісних функціональних груп у поверхневому шарі ВМ є заміщення попередньо прищеплених активних галогенвмісних груп при обробці амінами.

У представленій роботі досліджено взаємодію поверхневого шару зразків активованого вугілля (АВ) з парою діетиламіну в температурному інтервалі 30-850°C. Було використано зразки вугілля марок КАВ (кісточкове активоване вугілля), СКН (сферичне азотовмісне вугілля) та ГСГД (гемосорбент гранульований делігандизуючий); які мають питому поверхню і об'єм пор: 1350 м²/г і 0,45 см³/г; 1100 м²/г і 0,41 см³/г; 2000 м²/г і 1,8 см³/г, відповідно. Також для модифікування було використано зразки хлоровмісного АВ, одержаного обробкою парою ССl₄, СНCl₃ або СН₂Cl₂ за 450-600°C.

При неізотермічному модифікуванні вихідних зразків АВ парою діетиламіну встановлено, що в температурному інтервалі 150-350°C відбувається хемосорбція аміну на поверхні АВ. При збільшенні температури відбувається практично повна десорбція аміну. Поверхнева концентрація прищепленого аміну не сильно залежить від використаного АВ і складає 0,8-1,2 ммоль/г. Поверхневі концентрації аміногруп, одержані за допомогою газофазного модифікування, є більшими порівняно з рідкофазним методом введення аміну в поверхневий шар АВ.

При використанні хлорованих АВ в газофазному амінуванні встановлено, що поверхнева концентрація аміну є близькою для усіх зразків вугілля і становить 1,0 ммоль/г. В результаті амінування тільки частина хлору (до 25-40%) заміщується на залишки амінів. Слід зауважити, що лише для зразка ГСГД, хлорованого парою СН₂Cl₂, хлорвмісних груп після амінування виявлено не було.

Проведені дослідження методом ТПДМС показали, що залишковий хлор десорбується за високих (більше 350°C) температур у вигляді молекули НCl, а азотовмісні групи – в основному, в вигляді СН₂=N⁺H₂ в температурному інтервалі 250-350°C. Ці дані доводять прищеплення аміногруп до поверхні АВ, внаслідок проходження реакції заміщення поверхневого хлору на залишки амінів

Таким чином, газофазне амінування є ефективним методом введення N-вмісних функціональних груп в поверхневий шар АВ. Для цього можуть бути використані як хлоровмісні, так і вихідні АВ. У випадку використання хлорвмісних зразків, частина хлору не вступає в реакцію заміщення з діетиламіном і зберігається в поверхневому шарі АВ.

MESOPOROUS ZIRCONIUM SILICATE NANOCOMPOSITES AS THE HEAT-RESISTANT CATION EXCHANGES AND CATALYST SUPPORTS IN THE GAS-PHASE DEHYDROGENATION REACTIONS

M.V. Kravchenko, A.V. Redkina, N.D. Konovalova, V.V. Strelko

Institute for Sorption and Problems of Endoecology, Ukrainian National Academy of Sciences, 13
General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, niko81.05@mail.ru

Zirconium-silicate mesoporous nanocomposites due to their unique properties are finding extensive application in various industries. However, in practically important process of extracting of radionuclides or dehydrogenation of light alkanes to alkenes the oxides of ZrO_2-SiO_2 virtually unexplored.

In this work, spherical granules of zirconium silicate hydrogels were synthesized by sol-gel method using coagulation technology in a drop and solutions of zirconium carbonate complex and sodium metasilicate as precursors while maintaining the molar ratio Zr / Si in the range 0,3 – 1,0. After calcination, it were obtained xerogels with a bimodal micro / mesoporous structure with the size diameter of mesopore 2,8 – 5,4 nm, with a specific surface area 300 - 480 m^2/g , and consisting of spherical solid granules with diameter ~ 200 - 500 μm . Testing of the sorption capacity of the obtained materials by extracting various heavy metals and radionuclides from a variety of complex solutions has shown that it is largely dependent from the ratio of zirconium and silicon.

As a model reaction of gas-phase dehydrogenation of light alkanes, the process of dehydrogenation of propane, widely studied at the present time in connection with the growing world demand for pure propylene, has been selected. V_2O_5 was studied as the active phase. As supports they were studied the $0,6ZrO_2-SiO_2$ and sample $0,6ZrO_2-SiO_2(Ti)$, which was obtained by the addition of $TiCl_4$ (3 wt.% Ti) to the its synthesis gel. The obtained results were compared with the industrially used catalyst $Pt-Sn/Al_2O_3$ and previously obtained by the promising catalyst V_2O_5 supported on the silicate ordered system Ti-MCM-41. It was found that the addition of TiO_2 to structure of ZrO_2-SiO_2 contributes to the stabilization of its surface at supporting of V_2O_5 and increase dispersion of active phase. Such a catalyst, to a greater extent than $V_2O_5/0.6ZrO_2-SiO_2$, reduces the temperature of achieving high yields of propylene compared to $V_2O_5/Ti-MCM-41$. The supporting of vanadium oxide on the zirconium silicate hydrogel, its subsequent hydrothermal treatment and decantation with alcohol increases diameter and volume of pores, their ordered and activity of the obtained systems in comparison with both $V_2O_5/ Ti-MCM-41$ and the industrial catalyst $Pt-Sn/Al_2O_3$.

ХІРАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ ДЛЯ ЕНАНТІОСЕЛЕКТИВНОЇ ДЕТЕКЦІЇ

*Кучерів О.І.,¹ Шилін С.І.,¹ Ксенофонов В.,² Полунін Р.А.,³
Фрицький І.О.,¹ Гуральський І.О.¹*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601; e-mail: olesia.kucheriv@univ.kiev.ua

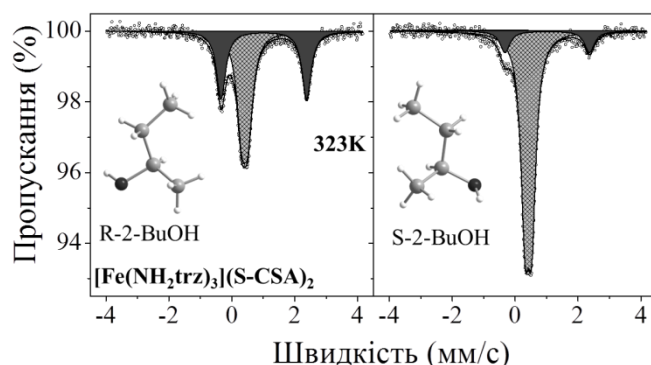
² Університет Йоханнеса Гутенберга, Штаудінгервег 9, Майнц 55099, Німеччина

³ Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України, Проспект Науки, 31, Київ, 03028

Спіновий перехід, що являє собою повну реорганізацію електронної структури деяких комплексів 3d металів, є вражаючим прикладом молекулярної бістабільності магнітних, електричних, оптичних та механічних властивостей. Класичними стимулами, які здатні спровокувати СП, є зміна температури або тиску, магнітне поле або світлове опромінення, проте найбільш перспективним для практичного застосування є метод перемикання комплексів за допомогою введення гостьових молекул. При контакті комплексу з гостьовими молекулами іншої речовини відбувається різка зміна характеристик СП, що дає можливість застосовувати дану групу речовин як активні елементи хімічних сенсорів.

Нами було отримано енантіомерні гомохіральні координаційні полімери зі СП, що проявляють селективну зміну параметрів СП при введенні гостьових молекул 2-бутанолу.[1,2] Було показано, що сольвати з R- та S-ізомерами гостьового спирту характеризуються різними параметрами СП в залежності від хіральності органічного аналіту. Стереоселективний відгук на включення гостьових молекул було зафіксовано як зміну температури переходу з діа- у парамагнітний та з пара- у діамагнітний стани у режимах нагрівання та охолодження відповідно. Більш того, за допомогою Мессбауерівської спектроскопії було зафіксовано, як металічні центри в хіральній координаційній структурі по різному реагують на оптичні ізомери гостьових молекул.

В даній роботі нами показано можливість розширити методи застосування комплексів зі СП зі звичайної детекції до селективного визначення оптично активних молекул за допомогою магнітних вимірювань та Мессбауерівської спектроскопії. Що важливо, даний підхід не обмежений лише запропонованими методами вимірювання, а може бути розширений до електронної та ІЧ спектроскопій, механічних, електричних та інших методів вимірювання, за допомогою яких можна відслідковувати СП. Важливим фактом є те, що запропонований підхід також можна застосувати до інших класів комплексів зі СП, досягаючи необхідної чутливості, селективності та, як описано вище, специфічного стереоселективного відгуку на включення оптично активних молекул.



1. I. A. Gural'skiy, V. A. Reshetnikov, A. Szebesczyk, E. Gumienna-Kontecka, A. I. Marynin, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, I. O. Fritsky, J. Mater. Chem. C 2015, 3, 4737–4741.

2. I. A. Gural'skiy, O. I. Kucheriv, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, R. A. Polunin, I. O. Fritsky, Chem. Eur. J. 2015, 21, 18076–18079.

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕПЛЕРЕНОНА В УМОВАХ ІОНІЗАЦІЇ ЕЛЕКТРОРОЗПИЛЕННЯМ

Лукомська О.Р.¹, Біліна Д.В.², Ткачук О.О.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

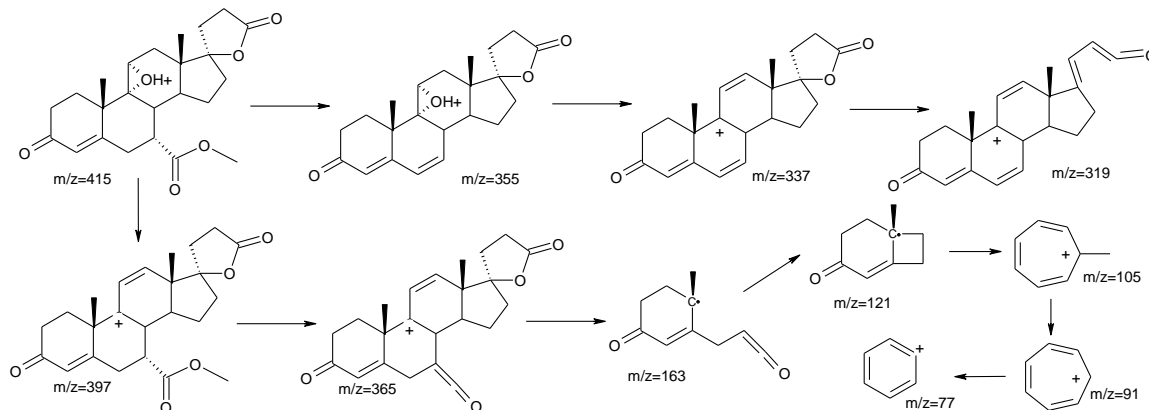
² Лабораторія антидопінгового контролю Національного антидопінгового центру
04112, Київ, вул. І.Сікорського, 8

Важливу роль в розвитку серцево-судинних захворювань відіграє альдостерон, надлишок якого пов'язаний з гіпертонією, шлуночковою аритмією та іншими захворюваннями серця. Блокада альдостерону знижує рівень смертності через прогресуючу серцеву недостатність і раптову смерть від захворювань серця. Одним з найселективніших антагоністів альдостерону є еплеренон, який ефективно блокує альдостерон на рецепторних ділянках в тканинах організму, через що він використовується для лікування артеріальної гіпертензії і серцевої недостатності. Крім того, еплеренон, як діуретик, відноситься до Забороненого списку Всесвітнього антидопінгового агентства. Діуретики в якості допінгу використовуються для зменшення маси тіла спортсмена або для збільшення об'єму сечі і, відповідно, зменшення концентрації інших заборонених речовин, що ускладнює їх виявлення під час аналізу.

Одним з найпоширеніших методів визначення вмісту діуретиків в організмі спортсменів є метод рідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням (LC-MS). При цьому важливо підвищити чутливість для визначення якомога менших концентрацій еплеренону шляхом пошуку найбільш селективних іонних реакцій при активації зіткненням (CID) та підбору мас-спектрометричних параметрів. Тому метою нашої роботи є дослідження механізмів CID-фрагментації еплеренону при іонізації електророзпиленням (ESI), створення оптимального інструментального методу для аналізу та дослідження впливу матриці на іонізацію еплеренону.

Було досліджено фрагментацію еплеренону методом тандемної мас-спектрометрії з використанням мас-аналізаторів типу потрійний квадруполь (QqQ) та типу лінійна іонна пастка (LIT). В якості газу для зіткнення використовували Ar для QqQ та He для LIT. Для дослідження впливу матриці на іонізацію було проведено пробопідготовку сечі з вмістом еплеренону за кількома різними методиками. В рамках методики пробопідготовки з розведенням (dilute and shoot) було досліджено залежність ефективності іонізації еплеренону від густини матриці.

Таким чином, одержано спектр уламків еплеренону при CID-іонізації електророзпиленням на різних мас-аналізаторах, запропоновано механізм процесу фрагментації (рис.), вивчено вплив матриці на ефективність іонізації та підібрано оптимальну методику пробопідготовки.



КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ Ni-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ В РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO₂

Мешкініфар Р., Святненко К., Беда О., Дяченко А., Гайдай С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; r.meshkinifar@gmail.com

Відомо, що вуглекислий газ може слугувати сировиною для отримання метану, спиртів та інших органічних сполук. CO₂, також, може слугувати джерелом вуглецю для промислового органічного синтезу. Цінність цієї реакції полягає в тому, що запропоновані процеси перебігають при низькотемпературному циклі і не вимагають додаткових затрат енергії. Серед широкого спектру комбінацій перехідних металів особливий інтерес викликає система на основі Ni-Fe через високу селективність щодо метану [1].

Попередні дослідження показали ефективність використання Ni-Fe каталізаторів у реакції метанування CO₂ [1]. Дослідження кінетики метанування CO₂ проводили у безградієнтному реакторі з поршневим турбулізатором. При проведенні досліджень наважка каталізатора становила 1 г. Залежність швидкості реакції від концентрації реагентів проводилася при температурах, за яких конверсія CO₂ становила менше 30 %. Для зразка Ni₈₀Fe₂₀ були обрані наступні температури: 210, 230, 250 °C, а для Ni₅₀Fe₅₀ - 230, 250, 270 °C. Для зразка Ni₈₀Fe₂₀, що має найвищі показники каталітичної активності (максимальний вихід метану становить 62 % за T = 350 °C), отримали наступні результати кінетичного експерименту. За температур 250 та 230 °C залежності швидкості утворення CH₄ від концентрацій відповідних реагентів показали нульовий порядок за CO₂ і перший за H₂. Натомість за температури 210 °C залежність швидкості реакції метанування від концентрації водню має вигляд кривої, що виходить на насичення, отже порядок реакції за H₂ має змінний характер від 1 до 0. Для цього зразка утворення CO не спостерігається за жодної температури.

Каталізатор Ni₅₀Fe₅₀ з низькою каталітичною активністю (вихід метану становить 40 % за T = 350 °C) показав інші результати. Залежність швидкості утворення CH₄ від концентрації CO₂ має перший порядок за всіх експериментальних температур. Залежність швидкості реакції від концентрації H₂ має порядок реакції змінний від 1 до 0. Утворення побічного продукту реакції (CO) для цього зразка не спостерігається.

Для чистого нікелю продуктами реакції метанування є метан і монооксид карбону. Тоді як у випадку чистого заліза метан не утворюється взагалі, а продуктом взаємодії CO₂ і H₂ є лише монооксид карбону. Швидкість реакції метанування на нікелевому каталізаторі не залежить від концентрації вихідних реагентів, що відповідає нульовому порядку реакції за обома реагентами.

Проведені дослідження вказують на те, що кінетика реакції метанування CO₂ залежить від складу каталізаторів та від природи активного центру. На основі поєднання кінетичного експерименту та термодесорбційних досліджень запропоновано механізм реакції метанування на Ni-Fe каталізаторах.

1. Р. Мешкініфар, О. Іщенко, Т. Захарова, А. Дяченко. Активність Ni-Fe каталізаторів у реакції гідрогенування CO₂ // Вісник КНУ імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2016. - №1 (52). – С. 63-65.

КІНЕТИКА МЕТАНУВАННЯ CO₂ НА Ni-Co КАТАЛІЗАТОРАХ

Османова Д. Е., Жлуденко М. Г., Бєда О. А., Дяченко А.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; dilyagaosmanova363@gmail.com

Людство живе в добу екологічних катастроф, побоювання з приводу глобальної зміни клімату, проблем парникових газів. В даний час ведуться пошуки практичних і доступних способів зниження рівня CO₂ та перетворення його на менш шкідливі сполуки. Відомий спосіб перетворення CO₂ - це реакція з H₂ чи, іншими словами, метанування. Цей каталітичний процес перебігає з виділенням тепла, що дозволяє підтримувати його температурний режим без значних енерговитрат.

Попередні дослідження показали ефективність використання Ni-Co каталізаторів у реакції метанування CO₂. Для проведення експерименту із дослідження кінетики метанування CO₂ використовували безградієнтний реактор з поршнеvim турбулізатором. При проведенні досліджень наважка каталізатора становила 1 г. Для визначення кінетичних закономірностей перебігу реакції метанування CO₂ на Ni-Co каталізаторах були проаналізовані залежності швидкості реакції утворення CH₄ від концентрації відповідних компонентів (CO₂ та H₂) при фіксованій температурі: 165, 175, 190 °C для зразка Ni₂₀Co₈₀ та 225, 240, 255 °C для зразка Ni₆₅Co₃₅.

Для зразка Ni₂₀Co₈₀, що має найвищі показники каталітичної активності, отримали наступні результати кінетичного експерименту. Залежність швидкості утворення CH₄ від концентрації CO₂ має нульовий порядок, а від концентрації H₂ – перший за t = 190 °C та нульовий за t = 165 та 175 °C. Для цього зразка утворення CO не спостерігається за жодної температури.

Каталізатор з низькою каталітичною активністю (Ni₆₅Co₃₅) показав інші результати. Залежність швидкості утворення CH₄ від концентрації CO₂ має нульовий порядок за всіх експериментальних температур. Залежність швидкості від концентрації H₂ має перший порядок за t = 255 °C, а за t = 225 та 240 °C порядок реакції змінний від 1 до 0. Для цього зразка спостерігається утворення CO, залежність швидкості утворення якого від концентрації CO₂ має перший порядок, а від концентрації H₂ – змінний від першого до нульового.

Продуктами реакції на каталізаторі, що складався із чистого нікелю, є і CH₄, і CO. Для залежності швидкості утворення CO від концентрації і CO₂, і H₂ спостерігається нульовий порядок реакції. Для CH₄ нульовий порядок по CO₂ та змінний від 1 до 0 по H₂.

Зразок, який складався із чистого кобальту, показав утворення лише CH₄. Залежність швидкості утворення CH₄ від концентрації CO₂ має перший порядок, а за H₂ – змінний від 1 до 0.

На основі одержаних результатів можна запропонувати наступне. Виходячи з того, що CO₂ (швидкість утворення CH₄ має нульовий порядок за CO₂) не впливає на перебіг процесу, а швидкість утворення CH₄ залежить від концентрації H₂ лінійно (перший порядок) и також відомо, що взаємодія вуглецю із воднем перебігає дуже швидко, то лімітуючою стадією цього процесу є взаємодія адсорбованого атому кисню із адсорбованим воднем, чи воднем із газової фази з утворенням адсорбованих гідроксильних груп, які у свою чергу швидко рекомбінують у воду.

ВПЛИВ УМОВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ НА РОЗМІР ЧАСТИНОК ПОРИСТОГО КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ НКУСТ-1

Перегон Н.В.^{1,2}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: nawner95@gmail.com

² Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України
03028, Київ, просп. Науки, 31

Металорганічні каркаси (MOF) останнім часом привертають до себе значний інтерес дослідників своєю високою сорбційною ємністю, здатністю до селективної сорбції (за рахунок наявності мікропор, розмір який близький до розміру органічних молекул), каталітичною активністю в різних реакціях (конденсації карбонільних сполук, окисненні спиртів тощо). Разом з тим, доступ молекул реагентів до активних центрів MOF може бути ускладненим повільною дифузією в мікропорах, що може бути обмеженням для застосування таких сполук як каталізаторів. Одним зі шляхів вирішення цієї проблеми є використання наночастинок MOF.

НКУСТ-1 ($[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$, BTC = 1,3,5-бензолтрикарбоксилат) може бути синтезований різними методами: хімічним, мехінохімічним, електрохімічним тощо. Перевагами електрохімічного методу є швидкість та простота виконання, м'які умови синтезу.

Мета роботи полягала у встановленні впливу умов анодного розчинення мідного електрода у присутності H_3BTC на розмір наночастинок НКУСТ-1.

У роботі проводили електрохімічне розчинення мідного анода за різних величин струму, концентрацій H_3BTC , наявності та відсутності перемішування робочого розчину, відсутності та присутності добавок. Відповідність зразків кристалічній структурі НКУСТ-1 була підтверджена методом рентгенофазового аналізу. За результатами дослідження методом ТЕМ показано, що зразок НКУСТ-1, утворений при $c(\text{H}_3\text{BTC})=150$ мМ та густині струму 80 мА/см², є полідисперсним, з негаусівським розподілом частинок за розмірами (рис. 1) з максимумом при 50–60 нм; частинки переважно агреговані. За результатами дослідження методом динамічного розсіювання світла (ДРС) даний зразок, суспендований в етанолі, являє собою агрегати з розмірами 600–1000 нм. При розбавленні розчину розмір агрегатів зменшується до граничного значення 400 нм.

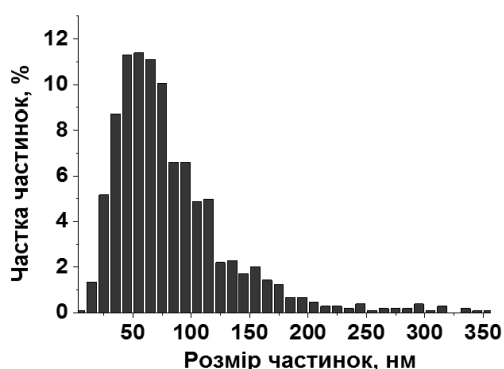


Рис. 1. Розподіл частинок НКУСТ-1 за розмірами.

У присутності 150 мМ PhCO_2H (бензойної кислоти) розмір частинок НКУСТ-1 зменшується (максимум розподілу при 20-30 нм). Також, за даними ДРС, додавання PhCO_2H призводить до зменшення розмірів агрегатів частинок (з'являється фракція 200-300 нм). Такий вплив PhCO_2H може бути пояснений координацією її аніонів до йонів міді замість аніонів BTC^{3-} , що обмежує подальше зростання частинок. Перемішування робочої суміші в ході синтезу також зменшує розмір частинок (менш істотно, ніж додавання PhCO_2H , максимум розподілу – 30–40 нм), що може пояснюватися швидшим вилученням зародків частинок з приелектродної області, що веде до зупинки їх

росту. Разом з тим, зменшення концентрації H_3BTC до 15 мМ або додавання до робочого розчину 150 мМ оцтової кислоти не призводить до суттєвих змін розмірів отриманих наночастинок.

Fe-Co ОБ'ЄМНІ КАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO₂

Прошкін І.В., Жлуденко М.Г., Гайдай С.В., Дяченко А.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: watsobert@gmail.com

У даній роботі досліджувалася реакція взаємодії діоксиду вуглецю з воднем за підвищеної температури у присутності Fe-Co каталізаторів з подальшим отриманням метану та води. Реакція метанування CO₂ є важливою через можливість утилізації надмірної кількості викидів вуглекислого газу в атмосферу, а він, як відомо, сприяє руйнуванню озонового шару. Окрім цього дослідження Fe-Co каталізаторів дозволяє нам використовувати паливні елементи, що будуть екологічно чистими та мати доступну та раціональну вартість.

Було отримано серію зразків на основі Fe та Co з різним співвідношенням металів. Для синтезу каталізаторів використовувалась методика сумісного розчинення металів у концентрованій нітратній кислоті з подальшим осадженням розчином амоніаку. Одержану суспензію упарювали та висушували при температурі 180°C. Відновлення отриманих оксидів проводили газовою сумішшю (50 % об. H₂ : 50 % об. He) протягом 2 годин за температури 350°C.

Каталітична активність зразків досліджувалася у проточному реакторі за наступних умов: склад газової суміші – 2 % об. CO₂, 55 % об. H₂, 43 % об. He; загальний потік 0.1 л/хв.; наважка зразка 1г. Склад газової суміші визначався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC-2014). За міру каталітичної активності у цій серії зразків було взято ступінь перетворення CO₂ у CH₄ при 300 °C.

Як видно з *рис.1* каталітична активність Fe-Co зразків зростає по мірі збільшення вмісту кобальту. В інтервалі концентрації кобальту 0-50 мас.% перетворення CO₂ не перевищує 20 % і продуктами реакції є метан та монооксид карбону в приблизно однаковій кількості. Збагачення системи кобальтом від 70 мас. % і вище приводить до стрімкого зростання каталітичної активності. Каталізатор, що складається з 93 мас.% Co та 7 мас.% Fe показав найвищу активність у реакції метанування CO₂, при цьому при 300 °C було досягнуто 100 % перетворення CO₂ в метан без утворення монооксиду вуглецю.

Дані рентенофазового аналізу зразка Fe₀₇Co₉₃ з високою каталітичною активністю (рис. 2а) показують, що зразок складається з відновлених кобальту та заліза, а також оксиду кобальту, тоді як дифрактограма неактивного зразка Fe₈₆Co₁₄ (рис. 2б) відповідає оксиду заліза Fe₃O₄.

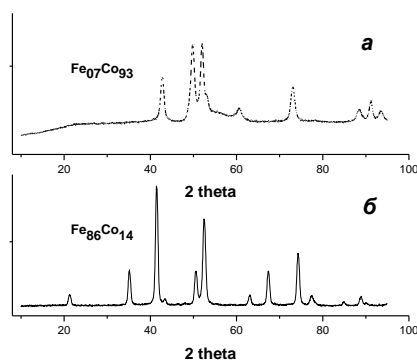
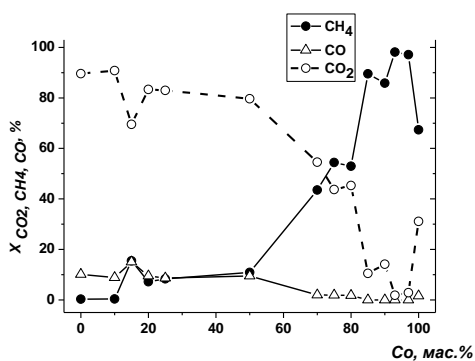


Рис. 1. Залежність перетворення реагентів та продуктів реакції від вмісту кобальту у Fe-Co каталітичній системі

Рис. 2. РФА спектри: а – активний зразок, б – неактивний зразок.

ОДЕРЖАННЯ І ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ НАНОЧАСТИНОК Ag-In-S ТА Ag-In-S@ZnS РІЗНОГО РОЗМІРУ

Розовик О.П.¹, Раєвська О.Є.¹, Стрюк О.Л.^{1,2}

¹ Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 03028, м. Київ, пр-т Науки, 31; ok_sa_na_fs@mail.ru

² Physical Chemistry, TU Dresden, 01062, Dresden, Germany; alstroyuk@ukr.net

Наночастинки (НЧ) потрійних халькогенідів срібла-індію як світлонакопичуючі і світловипромінювальні матеріали у перспективі можуть замінити НЧ токсичних халькогенідів кадмію та свинцю. Однак, проблема одержання водорозчинних потрійних НЧ, які випромінюють світло у широкому діапазоні і які можна було б застосовувати, наприклад, у біосенсоріці, все ще залишається невирішеною. Крім того, механізм фотолюмінесценції (ФЛ) потрійних НЧ потребує уточнення.

У даній роботі методом осадження/редиспергування були одержані розмірно-селективні серії НЧ водорозчинних люмінесцентних нестехіометричних сульфідів срібла-індію (AIS) та AIS@ZnS. Були виділені 10-11 фракцій розмірно-селективних НЧ AIS (AIS@ZnS), які випромінюють світло у широкому діапазоні кольорів (від темно-червоного до блакитно-зеленого). Показано, що осадження оболонки ZnS на поверхню ядер AIS перед фракціонуванням суттєво підвищує стійкість частинок до агрегації та окиснення, а також призводить до зростання ефективності ФЛ. Квантові виходи ФЛ розмірно-селективних НЧ AIS@ZnS досягають 46% (Рис. 1).

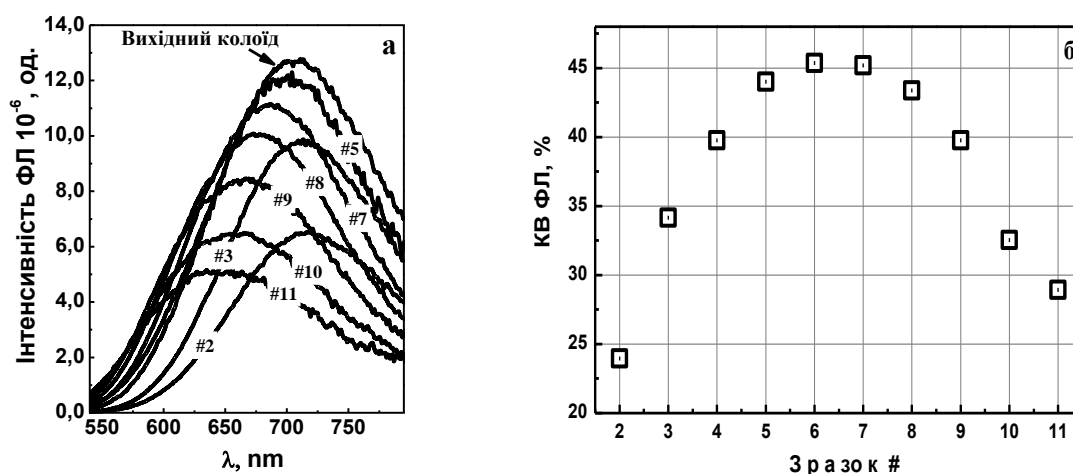


Рис 1. (а) Спектри ФЛ нефракціонованого колоїдного розчину НЧ AIS і колоїдних розчинів розмірно-селективних НЧ AIS (номери кривих відповідають номерам фракцій НЧ). (б) Квантові виходи ФЛ НЧ AIS@ZnS з різних фракцій. $(\text{Ag}:\text{In}:\text{S})_0 = 1:7:10$.

Варіювання кольору випромінювання можливе завдяки ефекту квантового обмеження. Розмір ізольованих НЧ AIS (AIS@ZnS) змінюється від ~ 2 нм до $\sim 3,5$ нм. Результати рентген-фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) розмірно-селективних НЧ AIS та AIS@ZnS показали, що у всьому інтервалі розмірів НЧ мають приблизно однаковий хімічний склад.

За даними рентгенофазового аналізу (РФА) та раманівської спектроскопії було встановлено, що при осадженні сульфиду цинку на поверхню НЧ AIS утворюються наногетероструктури типу “ядро/оболонка”, а не гомогенні тверді розчини Ag-In-S з ZnS, хоча спектри поглинання та ФЛ вказують на допування ядер AIS йонами Zn^{2+} . Окрім того, за даними РФА, зменшення розміру НЧ AIS (AIS@ZnS) супроводжується зростанням структурної невпорядкованості у НЧ.

ФОТОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В ПРИСУТНОСТІ АМІНОКИСЛОТИ ТРИПТОФАНУ

Федішин О.Т.¹, Малишева М.Л.¹, Муха Ю.П.², Єременко Г.М.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13. e-mail: oliahappysmile@gmail.com

² Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17. e-mail: iu.mukha@gmail.com

Нанорозмірне срібло є одним із найбільш досліджуваних плазмонних металів у зв'язку з його відомою антимікробною активністю та перспективами застосування у діагностиці та лікуванні онкологічних захворювань. Але самі ж наночастинки срібла можуть викликати токсичну дію на живі організми. Використання незамінної для людини амінокислоти триптофану як відновника металу і стабілізатора частинок, дозволяє підсилити ефективність і знизити токсичність нанометалів як хіміотерапевтичних агентів.

Зручним методом синтезу наночастинок є фотохімічне відновлення йонів металу у присутності триптофану з використанням джерела опромінення ультра-фіолетового діапазону, що відповідає довжині хвилі поглинання амінокислоти. При цьому результуючі характеристики nanoоб'єктів (розмір, форма) можливо контролювати, змінюючи час опромінення реакційної суміші.

В даній роботі показано можливість одержання наночастинок срібла, відновленого і стабілізованого триптофаном, методом фотохімічного відновлення при використанні як джерела УФ випромінювання ртутної газорозрядної лампи ДРТ-125.

Оптичні спектри розчинів наночастинок срібла містять характерні смуги локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) (рис. 1). Відновлення металу відбувається в присутності аніонної форми триптофану, що існує при високому рН розчину. В цьому випадку зародками наночастинок слугують не іони Ag^+ , а гідросокомплекси срібла. Одержані наночастинки срібла стабільні при тривалому зберіганні, при цьому смуги ЛППР у спектрах поглинання зберігаються свою інтенсивність та положення максимуму.

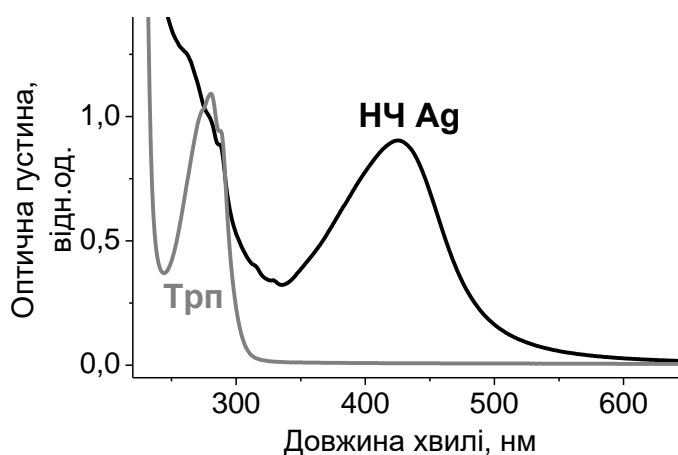


Рис. 1. Спектри поглинання колоїдного розчину наночастинок срібла та контрольного розчину триптофану.

МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА СІ-ВМІСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Череменко А.А., Вакалюк А.В., Гріщенко Л.М., Безугла Т.М., Діюк В.Є.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 60; cheremenkoa@gmail.com

Вуглецеві матеріали мають широке застосування, в тому числі, як носії каталізаторів для різних процесів органічного синтезу. Особливо актуальний синтез кислотно-основних каталізаторів на основі вуглецевих волокон, що мають підвищену термічну стійкість вуглецевої матриці.

У даній роботі розглянуто метод функціоналізації карбонового волокна для отримання зразків з високою каталітичною активністю та стійкістю при багаторазовому їх використанні у каталізі.

Як вихідний матеріал було використане вуглецеве волокно "Бусофіт", питома поверхня якого, визначена методом БЕТ, та сумарний об'єм пор становлять $1380 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0,63 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно. Волокно складається із окремих ниток діаметром 6 мкм, як показано на мікрофотографії (рис. 1а).



Рис. 1. Мікрофотографії поверхні зразків: а – Бусофіт, б – Бус/CCl₄. Збільшення – 5000 разів.

Хімічне модифікування поверхні вуглецевого волокна проводили таким чином: потік аргону насичений парами CCl₄ пропускали через зразок протягом 2 годин. Температура хлорування складала 450 °С. Охолодження зразку проводили у потоці аргону протягом 1 години. Хлорування волокна не супроводжується видимими змінами морфології його поверхневого шару (рис. 1б).

Згідно даних термогравіметричного аналізу, загальна втрата маси для Бус/CCl₄ збільшується у порівнянні з вихідним волокном до 8,8%, як видно з температурних залежностей в інтегральній формі (рис. 2а). Слід зауважити, що значна частина втрати маси (більше 80%) відбувається у високотемпературному інтервалі, вище 500 °С (рис. 2б).

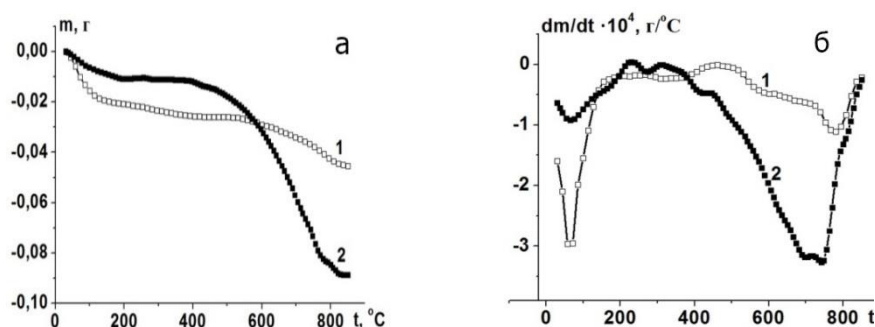


Рис. 2 – Температурні залежності втрати маси в інтегральній (а) і диференціальній формі (б) для Бусофіта (1) і Бус/CCl₄ (2).

Високу термічну стійкість хлорованого волокна можна пояснити утворенням CCl₃-груп на поверхні вуглецевого матеріалу. Таким чином, отримані зразки є активними перекурсорами для подальшого модифікування, зокрема заміщення на азото- та сірковмісні функціональні групи.

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ БЕНЗОЇНІВ У ПРИСУТНОСТІ ПОРИСТОГО КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ МІДІ(II) З БЕНЗОЛ-1,3,5-ТРИКАРБОКСИЛАТОМ (HKUST-1)

Юрченко Д.В.^{1,2}, Колотілов С.В.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64; yurchenko-dv@mail.ru.

² Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України
03028, Київ, пр. Науки, 31; svk001@mail.ru

Пористі координаційні полімери (ПКП) 3d металів розглядаються як перспективні каталізатори органічних реакцій. До переваг сполук цього класу можна віднести великі значення площі поверхні та об'єму пор, високовпорядковану кристалічну структуру, що дозволяє досягти високої каталітичної активності та проводити реакції селективно.

Мета роботи полягає у дослідженні залежності виходу та початкової швидкості каталітичного окислення бензоїнів у присутності ПКП $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (BTC³⁻ – 1,3,5-бензол-трикарбоксилат, ПКП далі позначатиметься HKUST-1) від будови такого бензоїну та співвідношення концентрацій реагентів.

Досліджено каталітичне окиснення ряду бензоїнів (Рис. 1) перекисом водню (100-кратний надлишок) у розчині в присутності HKUST-1 (на моль бензоїну 5 мольних відсотків HKUST-1 в перерахунку на 1 іон Cu^{2+}) при 20 °С.

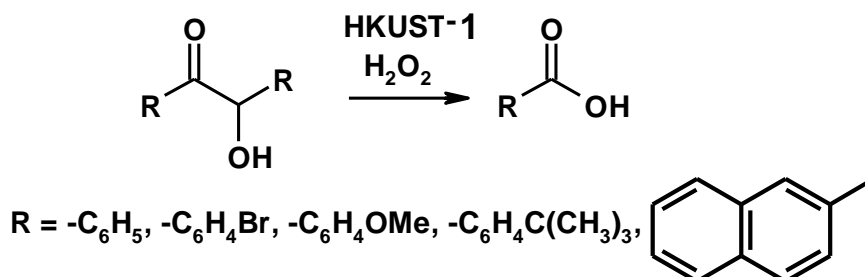


Рис. 1. Каталітичне окиснення бензоїнів у присутності HKUST-1

Встановлено, що у присутності HKUST-1 початкова швидкість реакції окиснення бензоїну та вихід бензойної кислоти в 1,5 та 2,7 разів, відповідно, більші, ніж в реакції без цього ПКП. Максимальна конверсія бензоїну досягає 85%. Знайдено екстремум на залежності виходу і середньої швидкості від концентрації бензоїну, що може пояснюватися блокуванням доступу субстратів до активних центрів внаслідок адсорбції бензоїну. Адсорбційна ємність HKUST-1 по відношенню до бензоїну суттєво перебільшую об'єм пор цього ПКП – частина бензоїну адсорбується на поверхні каталізатору.

Шляхом аналізу реакційної суміші встановлено, що HKUST не розчиняється, а методом рентгенофазового аналізу показано, що його кристалічна будова зберігається після каталітичного експерименту. Показано, що HKUST не сприяє розкладу перекису водню.

Введення електронодонорного замісника в молекулу бензоїну веде до суттєвого зниження виходу продукту окиснення. Показано, що за низької концентрації бензоїну швидкість його адсорбції в ПКП описується рівнянням псевдодругого порядку, що може бути ознакою того, що швидкість-лімітуючою стадією адсорбції є зв'язування бензоїну поверхнею ПКП.

**ХІМІЯ
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК**

THE INFLUENCE OF ELECTRIC FIELD ON STRUCTURE OF POLYMER COMPOSITES

Bardadym Y.¹, Sporyagin E.²

¹Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine Kiev, Ukraine
02160, Kyiv-160, Kharkiv highway, 48; e-mail: ferocen@i.ua

²Oles Honchar Dnipro National University
49050, Dnipro, Kazakova str. 22; e-mail: sporiagin@rambler.ru

The physical fields is quite cheap and safe method for obtain new composite materials. Functional materials with different physical and chemical properties can be obtained. This polymer material can be used for the production of thermistors, switches ionic current elements of microelectronics and supercapacitors. However, despite considerable interest of researchers the mechanisms constant magnetic and electric fields of polymeric materials is not understood.

The mechanisms of action of the electric and magnetic fields in composite materials are similar.

However, significant amounts of macromolecular compounds are dielectrics. These materials have the ability to polarization under the influence of an electric field. Their molecules have a permanent dipole moment. This dipole molecules are oriented in a constant electric field in a certain direction. However, the potential energy of the dipole is minimal. Dielectric polarization process is complex. There are different types of polarization, but the main are electronic, atomic.

Samples of composites were formed from epoxy resin ED-20 (Russia) and hardener-triethylenetetramine (TETA) company "Fluka" (USA). Stoichiometric ratio was 1 mole of epoxy resins to 0,18 mol TETA. Powder PbO company «Merck Chemicals» (USA) were used as filler. Particle size of metal oxides evaluation was performed by laser granulometry on the device «Zetasizer HS 1000" company Malvern (UK). The method of obtaining of composite materials has been presented in the manuscript. The content of metal oxides was 3 vol. %.

Samples were subjected to hardening under normal conditions (NU), and under the influence a constant electric field (CEF) tension $E = 1.5 \cdot 10^4$ V/m for 24 hours and the temperature of 293 – 297 K. Created polymeric composites subjected to temperature stabilization at 333 ± 2 K within 24 h, after which the sample was considered ready for research. There were determination of the sol-fraction in the epoxy polymer samples and its composites with metal oxide formed under different conditions of curing.

Polymer samples were studying using scanning electron microscope JSM-6700F, JEOL, Tokyo, Japan (increase in 7000 and 25,000 times the operating voltage 15 kV). Calculation of the basic characteristics of the constant electric field was performed using the program ELCUT.

To calculate of model of electric field was used Poisson equation for axisymmetric problems. The Dirichlet equation was chosen as the boundary conditions. The influence of permanent physical field causes displacement and orientation of macromolecules across the gradient field. As a result, formed crosslinked anisotropic structures drawn perpendicular to the direction of the field lines field. This leads to streamlining structures and macromolecules and sealing filler in epoxy composites.

**PHOTOPHYSICAL AND INFORMATION PROPERTIES
OF NEW PHOTSENSITIVE POLYMERIC COMPOSITES
DOPED BY THIOSQUARAIN-TYPE ORGANIC DYE**

Gaponchak A.A.¹, Studzinsky S.L.¹, Davidenko N.A.¹, Ishchenko A.A.¹

¹ Kiev Taras Shevchenko National University, Kiev, Ukraine

Volodymyrs'ka Str., 64/13, Kiev, 01601, e-mail: gaponchak@mail.ru

The new photosensitive polymeric film composites doped by low concentration of the thiosquaraine-type organic dye have been prepared. Their photoconductive, photodielectric information, spectral and information properties have been investigated. It was shown, that all studied composite films exhibit photovoltaic properties, photoconductivity and photodielectric effect. The possible photovoltaic and photodielectric effect mechanisms are discussed. The features of spectral as well as the photoconductivity and information properties of investigated composites were considered in terms of the electron-donating ability of the dye-sensitizers molecules. The phenomenological model for internal photoeffect and photoconductivity in investigated compositions was proposed.

**ОСОБЛИВОСТІ КОНФОРМАЦІЙНОГО ПЕРЕХОДУ
В ОБЛАСТІ НКТР В КОПОЛІМЕРАХ
ДЕКСТРАН-ПОЛІ-*N*-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІД
РІЗНОЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ БУДОВИ**

Гарагуц Ю.І.¹, Чумаченко В.А.¹, Куцевол Н.В.¹, Мельник Н.П.¹, Rawiso M.²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Хімічний факультет, вул. Володимирська, 60, 01601, Київ

² Institut Charles Sadron (CNRS-UdS), 23 Loess str., Strasbourg 67034, France
garaguts.yulia-fox@yandex.ua

Методом радикальної кополімеризації синтезовано ряд зіркоподібних кополімерів з декстрановим ядром різної молекулярної маси та з різною кількістю прищеплених полі-*N*-ізопропілакриламідних ланцюгів (Д-ПНІПАМ). Полімери охарактеризовано методом гел-проникної хроматографії та ПМР-спектроскопії.

Методом динамічного світлорозсіювання показано, що на НКТР, а також на особливості конформаційного переходу впливає молекулярна структура розгалуженої макромолекули Д-ПНІПАМ, а саме, відстань між щепленнями. Встановлено, що жорсткість макромолекули кополімерів Д-ПНІПАМ визначається відстанню між щепленнями. При зменшенні відстані між щепленнями ланцюги ПНІПАМ змінюють конформацію від грибоподібної до черв'якоподібної. Зменшення гідродинамічних розмірів макромолекули Д-ПНІПАМ при конформаційному переході «клубок-глобула» є більшою для кополімеру з грибоподібною конформацією прищеплених ланцюгів.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ МОДИФІКАТИВ НА ОСНОВІ ОКИСЛЕННОГО АМІЛОПЕКТИНУ ТА АМІНОКИСЛОТ

Іщенко¹ А.А., Юзефович² Р.В.

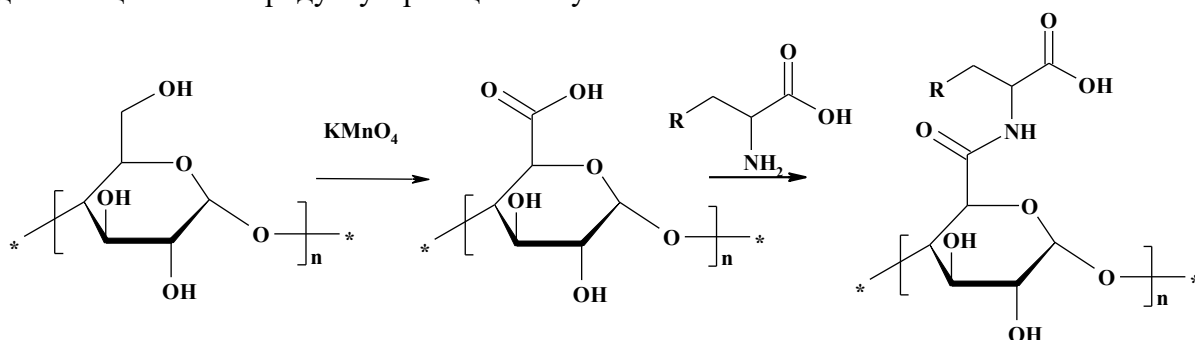
¹ Донецький національний медичний університет

² Кіровоградський медичний коледж імені Єфрема Йосиповича Мухіна
Кропивницький, вул. Велика перспективна, 1

Велике значення в промисловості в останні часи відіграють модифікати біодеструктивних природних полімерів із відновлювальних джерел, які дозволяють безпечно споживати та зберігати полімерні вироби. Особливе значення це має для харчової та фармакологічної промисловості.

Синтез матриць, які є ефективними носіями біологічно активних речовин, з одного боку, та безпечними для живого організму, з іншого боку, представляє собою першочергову задачу модифікації природних полімерів. Одним із найперспективніших об'єктів дослідження є крохмаль. Нажаль, його модифікація ускладнена рядом факторів таких як: гідроліз, низька реакційна здатність внаслідок стеричного завантаження нативного крохмалю різної етимології, а також схильність до ретроградації значно погіршували виділення продуктів реакції з реакційної суміші та їх очищення.

Введення амфотільної амінокислотної групи до амілопектинового ланцюга крохмалю дозволяє збільшити здатність до кристалізації, та відповідно збільшити розчинність продуктів модифікації та покращити таким чином здатність до очистки та виділення цільового продукту з реакційної суміші.



Окиснення проводили KMnO_4 в нейтральному середовищі при постійному перемішуванні. Кислотне число модифікату становило 7%. Послідовне перетворення з амінокислотами проводили в широкому діапазоні температури від 50 до 120 °C і pH 5-10. Оптимальним режимом була температура 70-80°C та pH=7-8. Збільшення кислотності середовища сприяло проходженню переважно процесів зшивання та збільшення ступеня полімеризації. Збільшення температури призводило до утворення гідролізатів, наявність декстрину та α -циклодекстрину сприяла збільшенню виходу цільового продукту. Характерним було збільшення ступеня кристалізації продукту майже втричі, зменшення ступеня набухання та ретроградації, що позитивно впливає на процеси очищення, виділення та ідентифікації кінцевого продукту. Навпаки, зшиті амілопектини виявили здатність до утворення стійких плівок, але не здатні були розчинятися взагалі. Для попередження ретроградації в реакційну суміш додавали антиретрогради (CaCl_2 , NaCl), йони яких ідентифікували в плівках.

Отже, після проведеного дослідження вдалося синтезувати модифікований крохмаль, що володіє більшим ступенем кристалізації, більшою розчинністю, меншим ступенем набухання та ретроградації, який є перспективним наповнювачем біологічно активних препаратів.

ХІМІЧНО ЗШИТІ ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ АКРИЛАМІДУ

Котко О.А., Надтока О.М., Колендо О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

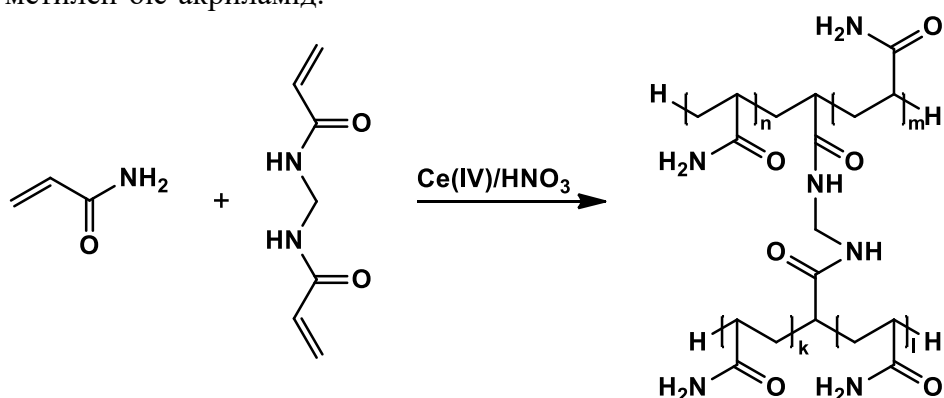
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

e-mail: a_kotko@ukr.net

У медичній практиці водорозчинні полімери застосовуються як допоміжні речовини лікарських засобів, а також як основа для створення нових лікарських форм, зокрема раневих пов'язок та носіїв для трансдермальної подачі діючих речовин. Перспективними матеріалами для таких цілей є полімерні гідрогелі природнього та синтетичного походження. У нашій роботі представлено синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей хімічно зшитих гідрогелів на основі акриламиду як матеріалів для раневих пов'язок.

Полімерні гідрогелі являють собою бінарні системи полімер-розчинник. Полімер у таких системах має просторову сітчасту структуру зі значним вмістом води. На структуру, механічні властивості та проникність гелів впливають умови їх отримання, концентрація мономеру, зшиваючого агента та ініціатора полімеризації, що дозволяє варіювати властивості отриманих гідрогелів у достатньо широких діапазонах.

Методом радикальної полімеризації акриламиду в присутності зшиваючого агента, взятого в різній концентрації, було синтезовано серію хімічно зшитих гідрогелів. Як ініціатор було використано окисно-відновну систему Ce(IV)/HNO_3 , зшиваючий агент – N,N' -метилен-біс-акриламід.



Було отримано прозорі гелеподібні зразки полімерів, досліджено їх кінетику набухання та встановлено ступінь зшивки в залежності від концентрації зшиваючого агента.

Хімічно зшиті полімерні матеріали характеризуються задовільними механічними властивостями, хімічною та термічною стійкістю, високою здатністю вбирати воду, що дозволяє використовувати їх як основу для виготовлення раневих пов'язок.

ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІСАХАРИДІВ

Лещук С.В., Савка М.З., Будішевська О.Г.

Національний університет «Львівська політехніка»
79013, Львів, вул. С. Бандери 12; budishevaska@gmail.com

Важливим напрямом у створенні нових сучасних полімерних матеріалів для медицини, фармації, косметики, харчової промисловості, ветеринарії, сільського господарства тощо є використання сполук природного походження. Зокрема, полісахариди є нетоксичні, біосумісні, біодеградабельні, є абсорбентами токсичних речовин і важких металів та здатні виводити їх з організму тощо. Використання полісахаридів є економічно обґрунтованим, оскільки природні джерела добування їх є невичерпними.

Ефективними системами для застосування у косметичних засобах та при лікуванні захворювань або інших пошкоджень шкіри є зовнішньо чутливі гідрогелі, наповнені лікарськими або біологічно-активними речовинами. Вони дозволяють регулювати вивільнення цих речовин у певну ділянку шкіри в залежності від *pH* або температури.

У даній роботі були одержані *pH*-залежні гідрогелі на основі хітозану (Хіт) і натрій альгінату (Алг). Для цього у колоїдний водний розчин Алг при перемішуванні повільно додавали колоїдний водний розчин Хіт з розчиненням у ньому кальцій хлоридом певних концентрацій. Протягом 15-60 хв. при 20°C формувалася гідрогель.

Тривимірний сітка гідрогелю Хіт-Алг утворювалася в результаті координаційної взаємодії залишків гулурунової кислоти в макромолекулах Алг з іонами Ca^{2+} та взаємодії іонізованих карбоксилатних груп у макроаніоні Алг з амонійними групами у макрокатіоні Хіт. Розроблений метод дозволяє запобігти дуже швидкому «зшиванню» макромолекул Алг і Хіт під час змішування складових, що у багатьох випадках, які описані у літературі приводить до утворення осаду або дисперсії інтерполімерних комплексів Хіт-Алг.

Нами було враховано те, що макрокатіони Хіт у водних розчинах не утворюють комплекси з іонами Ca^{2+} , що підтверджує однакове значення динамічної в'язкості розчинів Хіт у присутності і у відсутності Ca^{2+} .

Встановлено, що ступінь набрякання гідрогелів Хіт-Алг залежить від *pH* середовища, в якому відбувається набрякання. Показано, що залежність рівноважного ступеня набрякання від *pH* в інтервалі 1.3–12.0 має екстремальний характер. Малі значення ступеня набрякання при *pH* 1.3 зумовлені присутністю карбоксилатних груп Алг і колапсуванням альгінатної складової. Зменшення ступеня набрякання від *pH* 6 до *pH* 10 зумовлено присутністю аміногруп Хіт і колапсуванням хітозанової складової в результаті перетворення $-\text{NH}_3^+$ у $-\text{NH}_2$ і втраті взаємного відштовхування макрокатіонів і сольватної води. Показано, що збільшення вмісту Хіт у полімерній матриці супроводжується зменшенням максимального значення набрякання, що пов'язано з утворенням більш щільної сітки гідрогелю через взаємодію фрагментів Хіт і Алг. Разом з тим, збільшення концентрації Ca^{2+} у суміші Алг і Хіт супроводжується зменшенням рівноважного ступеня набрякання унаслідок ущільнення фрагментів зшивки макромолекул Алг іонами Ca^{2+} . При перебільшенні певного співвідношення зшивача кальцій хлориду і полісахаридів спостерігається синерез гідрогелів.

Таким чином поєднання у полімерній матриці полісахаридів основної (Хіт) і кислотної (Алг) природи дозволяє регулювати набрякання гідрогелів в залежності від *pH* водного середовища через зміну співвідношення Хіт і Алг і концентрацію іонів Ca^{2+} . Одержані макрогідрогелі Хіт-Алг можуть абсорбувати водорозчинні барвники з водного середовища та протираковий препарат куркумін з етанольного розчину. Наповнені барвниками ксерогелі вивільняють їх при набряканні у водне середовище в залежності від *pH*. Ксерогель, наповнений куркуміном, вивільняє його в 1-октанол.

Проведені дослідження дозволяють запропонувати одержані *pH*-залежні гідрогелеві системи на основі полісахаридів Хіт і Алг для використання у косметології, при створенні нових препаратів для лікування захворювань шкіри або у харчовій промисловості.

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ 6-ГІДРОКСИАУРОНІВ

Мержисєвський Д.О., Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо О.Ю.

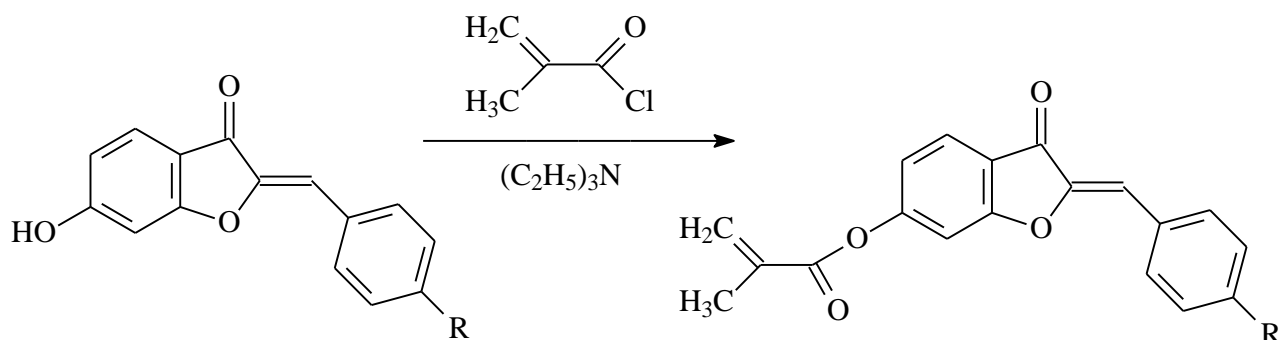
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *oksana_kharchenko@ukr.net*

Відомо, що природні аурони та їх синтетичні аналоги є біологічно активними сполуками, і було доведено, що вони виявляють антибактеріальну, протівірусну, протипаразитичну, антиоксидантну та протиракову дію [1, 2].

Досліджено, що синтетично отримані аурони мають *Z*-конфігурацію екзоциклічного подвійного зв'язку і здатні до фотоізомеризації у відповідні *E*-ізмери при їх УФ-опроміненні [3]. Тому синтез нових фотоактивних полімерів, що містять ковалентно введені фрагменти ауронів, є актуальним завданням.

Метою роботи був синтез метакрилових мономерів на основі нових (2*Z*)-6-гідрокси-2-(4-*R*-бензиліден)-1-бензофуран-3(2*H*)-онів для подальшого вивчення їх полімеризаційної здатності в радикальній полімеризації і одержання нових полімерів для можливого застосування в оптоелектроніці та фотоніці.

Для одержання нових мономерів 6-гідроксіяурони ацилювали хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну як акцептора хлороводню.



де $R = -N(CH_3)_2, -H, -NO_2$

Будову одержаних сполук доведено методами ПМР- та ІЧ-спектроскопії.

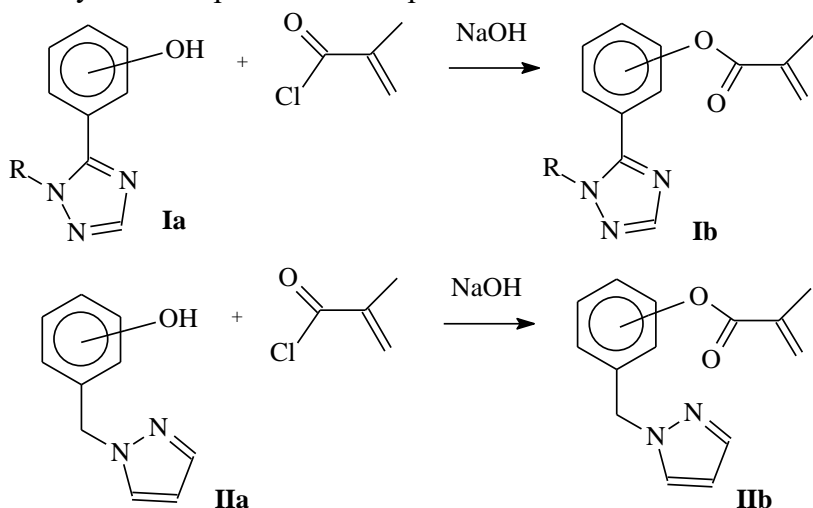
СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФЕНІЛТРИАЗОЛІВ ТА ФЕНІЛІМІДАЗОЛІВ ДЛЯ ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЇ ПС

Оцалюк О.О., Череній М., Колендо О.Ю., Юхименко Н.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет.
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: yukhimenko.n@gmail.com

Розвиток сучасних технологій висуває проблему створення нових полімерних матеріалів з заданим комплексом властивостей, якими не володіють промислові полімери. Однією з актуальних проблем сучасної полімерної хімії є створення „розумних” полімерів. Для створення таких полімерів нами було синтезовано нові метакрилові мономери на основі фенілтриазолів та фенілімідазолів.

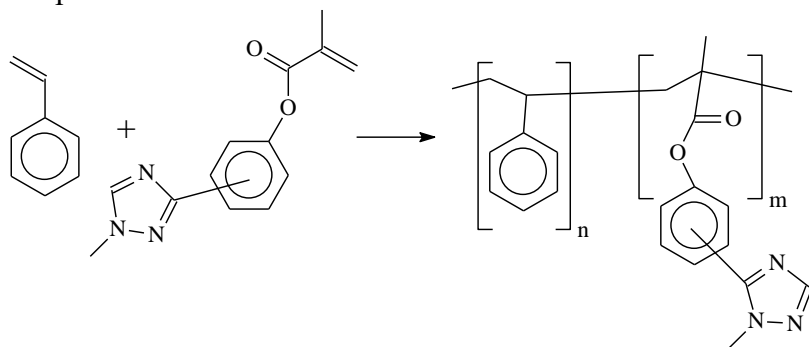
Мономери синтезовано ацилюванням фенілтриазолів (**Ia**) та фенілімідазолів (**Ib**) хлорангідридом метакрилової кислоти за реакцією Шотенна-Баумана. В 10% розчині лугу розчинили сполуки, охолодили, і по краплі додавали хлорангідрид метакрилової кислоти та сліdkували за проходженням реакції за допомогою ТШХ.



Будову всіх нових сполук доведено спектральними методами. Так, в спектрах ПМР (“Bruker-400”, DMSO- d_6) сполук **Ia-Ib** сигнали ароматичних протонів триазолу знаходяться близько 6,93-7,00 м.ч. (дублет) та 7,17-7,25 м.ч. (дублет). В спектрах метакрилатів сигнал протонів метильної групи знаходиться при 2,03 м.ч. (синглет), а метиленової – при 5,76-5,82 та 6,20-6,29 м.ч. (дублет).

R = H, CH₃

Для дослідження реакційної здатності було проведено кополімеризацію сполуки **Ib** (R=CH₃) із стиролом. Синтез проводили протягом 18 годин, вводячи 3 мольні відсотки мономерів по відношенню до маси стиролу при температурі 80⁰ С. Полімери висаджували в ізопропанол.



За даними ПМР-спектрів розраховано склад кополімеру, який становить 14:1, тобто, під час полімеризації молекула кополімеру збагачується ланками метакрилату на основі фенілтриазолу.

PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF NEW PHOTSENSITIVE CARBAZOLE-BASED OLIGOMERIC FILM COMPOSITES DOPED WITH PHOTOCHROMIC STILBENE DYE

Savitskaya Ye.V.¹, Studzinsky S.L.¹

¹ Kiev Taras Shevchenko National University, Kiev, Ukraine
Volodymyrs'ka Str., 64/13, Kiev, 01601, e-mail: studzs@ukr.net

The novel oligomeric thin film structures ($L \sim 1 \mu\text{m}$) based on carbazole-containing oligomers doped by high concentration of the photochromic stilbene dye 4-dimethylamino-4'-nitrostilbene have been prepared. Their photophysical, information and photoelectric properties are investigated. The photoelectric properties of obtained composite films samples with a free composite surface (glass substrate – transparent electroconducting ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$) sublayer – composite film) have been investigated by Kelvin probe method of surface electric potential measurement. It was shown, that all investigated film composites exhibit photoconductive and photovoltaic properties under illumination by light from the dye absorption region. Fig. 1 shows the surface photovoltage (V_{PH}) growth and relaxation kinetics in the sample with a free surface of oligomeric composite film based on oligo-N-(2,3-epoxypropyl)carbazole doped with 10 mass% stilbene dye under illumination of the ITO-electrode side of investigated sample by white light-emitting diode irradiation ($I = 40 \text{ W/m}^2$; the time moments of switching off and on the light illumination are shown by the vertical arrows; Ag-based probe material).

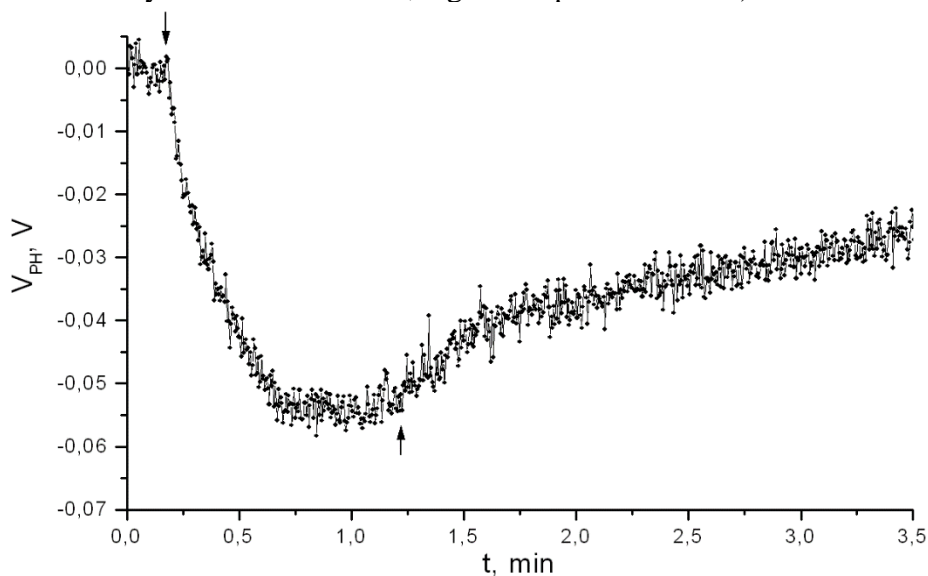


Fig. 1

The nature and features of the photoconductive, photodielectric, information and photovoltaic properties of the investigated film compositions, as well as the possible mechanisms of the photovoltaic effect and charge carriers photogeneration are discussed. The respective phenomenological model for internal photoeffect in investigated film compositions was proposed.

СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ АУРОНІВ

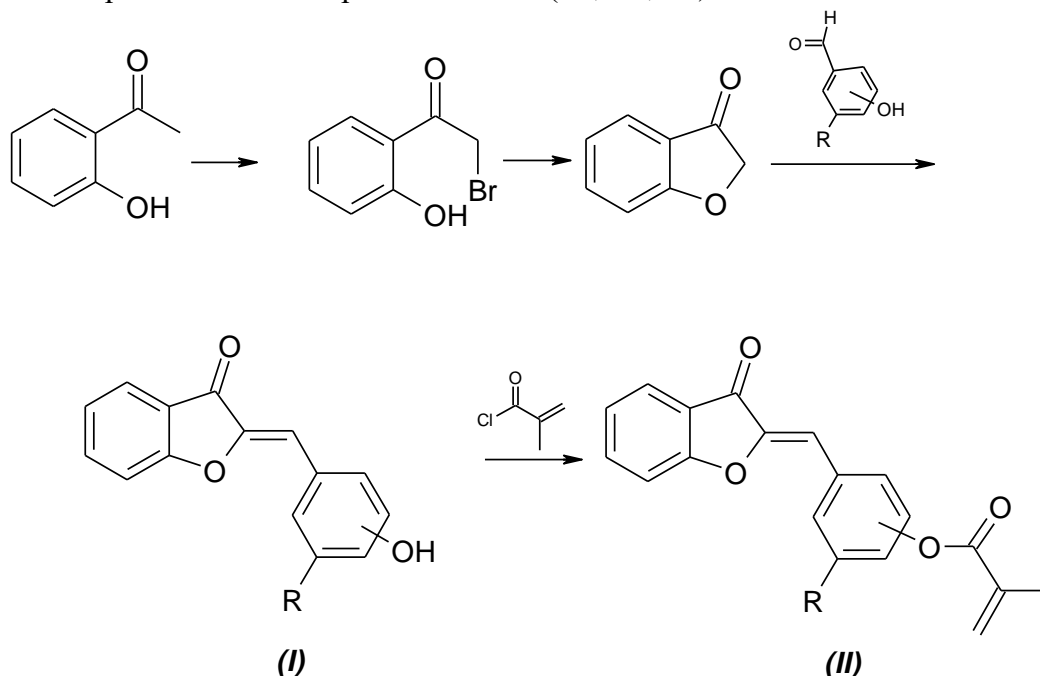
Савків М.Р., Колендо О.Ю., Юхименко Н.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64 м. Київ 01033 Україна. E-mail: yukhimenko.n@gmail.com

Постійне розширення областей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної нешкідливості ставить завдання для науковців по створенню нових полімерних матеріалів.

Для створення таких полімерів нами було синтезовано нові метакрилові мономери на основі ауронів.

Вихідні сполуки було синтезовано реакцією конденсації 3-кумаранону з гідрокси-3-*R*-бензальдегідами в суміші розчинників ДМФА-етанол в лужному середовищі (Ia, Ib, Ic). Ацилюванням ауронів (I) хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну при охолодженні одержано нові метакрилові похідні (IIa, IIb, IIc).



де R = -H (a), -NO₂ (b), -OCH₃ (c).

Ia (2Z) -2- (4-гідроксибензиліден) -1-бензофуран-3 (2H) -он

Ib (2Z) -2- (4-гідрокси-3-нітробензиліден) -1-бензофуран-3 (2H) -он

Ic (2Z) -2- (4-гідрокси-3-метоксибензиліден) -1-бензофуран-3 (2H) -он

IIa 4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) іліден) метил] феніл 2-метилакрилат

IIb 2-нітро-4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) іліден) метил] феніл 2-метилакрилат

IIc 2-метокси-4 - [(Z) - (3-оксо-1-бензофуран-2 (3H) іліден) метил] феніл-2-метакрилат

Будову всіх нових сполук доведено спектральними методами. Так, в спектрах ¹H ЯМР ("Bruker-400", DMSO-d₆) сполук **Ia-Ic** сигнали ароматичних протонів знаходяться 6,87-6,95 м.ч. (м, 3H), 7,27-7,34 м.ч. (т, 1H), 7,55 м.ч (д, 1H), 7,71-7,81 м.ч (м, 2H), 7,85 м.ч (д, 2H). В спектрах метакрилатів **IIa-IIc** сигнал протонів метильної групи знаходиться при 2,03 м.ч. (с, 3H), а метиленової – при 5,76-5,82 м.ч. (д, 1H) та 6,20-6,29 м.ч. (д, 1H).

НОВИЙ КОМПОЗИТ ПОЛІАНІЛІН/НАНОЧАСТИНКИ ТИПУ "ЯДРО-ОБОЛОНКА" ПОЛІСТИРОЛ-ПОЛІ(N-ІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІД)

*Шевченко А. В.¹, Ніколаєва О.А.¹, Носков Ю.В.², Маринін А.Г.³,
Пуд А.А.², Вретік Л.О.¹.*

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: shevchenkoanna6196@gmail.com

² Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02160, Київ, Харківське шосе, 50;
e-mail: alexander.pud@gmail.com

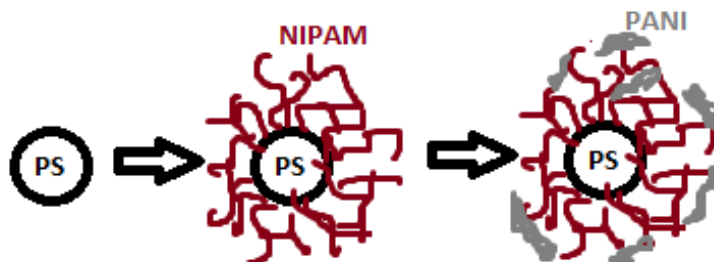
³ Національний університет харчових технологій, Київ, вул. Володимирська, 68;
e-mail: a_marinin@ukr.net

Електропровідні полімери, зокрема поліанілін (ПАНІ), мають значні перспективи практичного застосування в багатьох сучасних технологічних галузях, таких як мікроелектроніка, сенсорика, фотовольтаїчні та електрохромні пристрої, хімічні джерела струму тощо [1]. Однак, ПАНІ має і недоліки, які перешкоджають його широкому застосуванню. Зокрема, це низькі механічні характеристики, неплавкість та погана розчинність. Найпростіший спосіб мінімізувати такі негативні якості – поєднати ПАНІ з полімерами, які мають бажані фізико-механічні характеристики. Ефективним шляхом формування таких композитних матеріалів є окиснювальна полімеризація аніліну в присутності наночастинок відповідних полімерів [2]. Одним із сучасних напрямків розвитку сенсорики є створення температурно-чутливих полімерних наноконкомпозитів. Полі(N-ізопропілакриламід) (ПНІРАМ) – серед найбільш цікавих температурно-чутливих полімерів. Представлена робота присвячена розробці нанорозмірних частинок, які в «ядрі» містять полістирол, а зовнішня оболонка утворена шаром ПНІРАМу [3].

Дані динамічного світлорозсіювання (ДСР) свідчать, що розмір «ядра» одержаних нами наночастинок становить ~ 40 нм, тоді як товщина шару ПНІРАМ ~ 70 нм (25 С). Дослідження показали, що зміна температури латексу з 25 С до 40 С призводить до зменшення гідродинамічного радіуса на ~ 10%.

Шар ПАНІ на одержаних наночастинках формували методом «in-situ полімеризації» аніліну, що дозволило «вирощувати» полімерну плівку на поверхні носія безпосередньо в ході синтезу.

Для одержаного наноконкомпозиту досліджено вплив зміни температури на фізико-хімічні властивості шару ПАНІ.



1. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. Handbook of conducting polymers // 2thed., Marcel Dekker, New York, 1998.
2. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval G., Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers // Prog. Polym. Sci. – 2003. – 28. – P. 1701-1750.
3. Ballauff M, Yan Lu “Smart” nanoparticles: Preparation, characterization and applications // Polymer .-2007.- 48.-P.1815-1823.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОТОАКТИВНИХ АЗОСПОЛУК НА ОСНОВІ 4-НІТРОАНІЛІНУ

Шилова А.О., Овденко В.М., Колендо О.Ю.

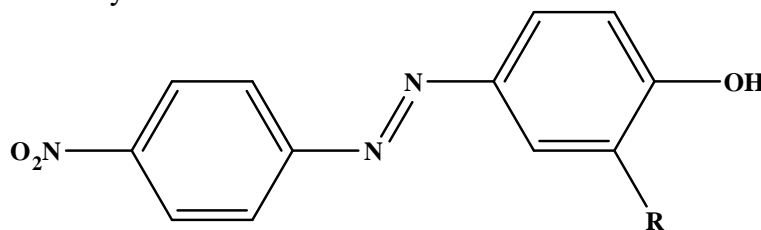
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

email: shilova0806@gmail.com

Азосполуки та полімери на їх основі є перспективними об'єктами досліджень завдяки їх здатності до фотоіндукованої *транс-цис* ізомеризації, що робить їх потенційними матеріалами для використання у нелінійній оптиці, для створення середовищ для запису інформації та у якості компонентів оптичних приладів [1]. Варіація замісників з різними донорно-акцепторними властивостями у бензольних фрагментах азосполук дозволяє отримувати матеріали з потенційно прогнозованими властивостями. Наявність у азосполук груп, що дають можливість проводити їх подальшу модифікацію з метою одержання сполук з додатковим фотоактивним фрагментом є перспективним напрямком досліджень.

Було синтезовано дві азосполуки - 4-((4-нітрофеніл)діазеніл)фенол **1** та його аналог з альдегідною групою 2-гідрокси-5-((4-нітрофеніл)діазеніл) бензальдегід **2**. Азосполука **2** може бути введена в реакцію конденсації з первинними ароматичними амінами з метою одержання мономера, що містить одночасно дві здатних до фотоіндукованої ізомеризації групи – азо- та азометинову.



- 1.** R = -H
2. R = -CHO

Було досліджено та порівняно кінетику фотоіндукованої ізомеризації сполук **1** та **2** методом УФ-спектроскопії з використанням двох джерел випромінювання з максимумами при 390 та 254 нм відповідно. Встановлено, що наявність альдегідної групи спричиняє виникнення ще одного максимуму поглинання при ~400 нм.

На основі обох азосполук було синтезовано мономери шляхом реакції ацилювання метакриловим ангідридом у розчині діоксану при температурі 75°C. Будову всіх сполук було доведено методом ¹H-ЯМР та ІК спектроскопії.

1. Gindre D., Boeglin A., Fort A., Mager L., Dorkenoo K. Rewritable optical data storage in azobenzene copolymers // Opt. Express. – 2006. – № 14. – p. 9896.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА

Ставская Я.Ю.^{1,2}, Сторожук Л.П.¹, Юхименко Н.Н.²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка

ул. Владимирская, 64 г. Киев 01033 Украина. E-mail: yukhimenko.n@gmail.com

Важным этапом при разработке магнитного материала медицинского назначения является необходимость придать ему ряд свойств: малая токсичность, биосовместимость, дисперсионная стабильность. С этой целью проводят модификацию поверхности частиц различными методами. С целью обеспечения эффективного контроля над коллоидной стабильностью магнитных наночастиц, их покрывают различными органическими соединениями, биосовместимыми полимерами [1, 2].

В данной работе мы представляем результаты исследования модификации наночастиц магнетита силанами (гексадецилтриметоксисиланом (ГДТМС)) с целью получения стабильной дисперсии в неполярной масляной среде – медицинском препарате Липиодол для использования в методе магнитной гипертермии.

Наночастицы магнетита, полученные методом соосаждения, были модифицированы силанами с образованием наночастиц со структурой ядро в оболочке, где ядром является частица магнетита, а оболочкой Si-O-R. Полученные образцы отличаются содержанием силана, концентрация которого определялась методом ТГА. Результаты Инфракрасной Фурье спектроскопии показали, что в процессе модификации образование силанового покрытия происходит за счет образования связи магнетит -O-Si-R.

Как модель масляной среды было выбрано олеиновую кислоту. Стабильность полученных нанокомпозитов в олеиновой кислоте оценивалась по величине гидродинамического диаметра частиц во времени методом ДРС (динамическое рассеивание света). Полученные результаты представлены на рис. 1.

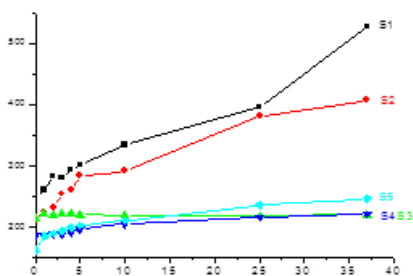


Рис.1. Гидродинамический диаметр частиц магнетита, модифицированного ГДТМС, в суспензиях олеата натрия. Полученные образцы отличаются содержанием силана, концентрация которого определялась методом TGA: S1 - 43,605; S2 - 22,771; S3 - 11,978; S4 - 10,214; S5 - 8,257 мас. %

С увеличением количества (мас. %) RSiO- на поверхности частиц, увеличивается их гидродинамический диаметр и

уменьшается стабильность дисперсий в олеиновой кислоте: образцы S1 и S2 теряют стабильность через 1 час, образцы S4 и S5 остаются стабильными в течении суток, тогда как S3 можно считать стабильным.

Полученный результат показывает, что гидрофобные свойства поверхности модифицированных частиц обеспечивают стабильность их дисперсии в маслосодержащих средах при строго определенной толщине покрытия.

1. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.V. Elst, R.N. Muller. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications // *Chem. Rev.*, 2008, 108 (6), pp 2064–2110

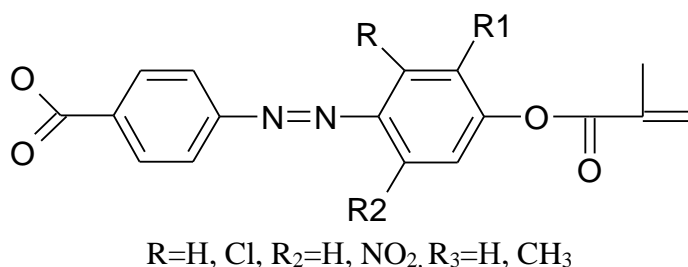
2. W.We, W. Zhaohui, Y. Taekyung, J. Changzhong, K. Woo-Sik. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications // *Science and Technology of Advanced Materials*, Volume 16, Issue 2, article id. 023501 (2015).

IN SITU ІМОБІЛІЗАЦІЯ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ І АДСОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ПОХІДНИХ АЗОБЕНЗОЛУ ЩОДО ЙОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ

Сулейманов М.Ю., Савченко І.О., Ольховик Л.А.
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64

Оптимальне розташування макромолекул полімеру на твердій поверхні створює додаткові можливості для процесів регенерації при багаторазовому застосуванні такого композитного матеріалу як адсорбента. Можливість самоорганізації полімерних ланцюгів у надмолекулярні структури на поверхні неорганічного носія підвищує адсорбційну ємність органо-мінерального композиту [1, 2]. *In situ* іммобілізація характеризується відсутністю на твердій поверхні носія залишків мономолекулярних сполук, які використовувались як місткові групи між неорганічною матрицею та полімером. Це призводить до розширення діапазону адсорбційної здатності іммобілізованого полімера та підвищення його адсорбційної ємності.

Нами було синтезовано такі мономерні азобарвники (4-метакрилокси-4'-карбоксіазобензол) з різними замісниками шляхом реакції ацилювання хлорангідридом метакрилової кислоти відповідних похідних азобензолу.



Нові органічні композитні матеріали були синтезовані за допомогою *in situ* іммобілізації синтезованих похідних азобензолу на поверхні силікагелю. Факт гетерофазної полімеризації було підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії. Отримані сполуки досліджено методами ІЧ та ЯМР спектроскопії.

Досліджена адсорбційна здатності силікагелю, *in situ* модифікованого похідними азобензолу, щодо йонів Cu(II), Pb(II), Mn(II), Fe(III), Ni(II) та Cd(II) при різних значеннях кислотності та хімічного складу середовища.

1. Рябченко К.В., Яновська Е.С., Тьортих В.А., Кичкирук О.Ю. Адсорбційні властивості силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V). // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – Т. 6, – С. 167–172.
2. Tertykh V.A., Polishchuk L.M., Yanovska E.S. and Dadashev A.D. Concentration of Anions by Silica Adsorbents with Immobilized Nitrogen-containing Polymers. // Adsorption Science & Technology. – 2008. – Vol. 26, No. 1-2. – P.59-68.

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ГІДРОТАЛЬКІТУ

Тімінець М.М.¹, Юхименко Н.М.¹, Будзінська В.Л².

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01033 Україна. e-mail: yukhimenko.n@gmail.com

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160 Україна. e-mail: budzinska@meta.ua

В останні роки розробка полімерних композитів, що містять неорганічні наповнювачі, досить поширена та загально досліджувана. Ведення до складу полімерної матриці неорганічних наповнювачів дозволяє підвищити механічні, фізичні та теплові властивості кінцевого матеріалу при цьому кількість введених наповнювачі є незначною. Серед полімерних композитів особливо заслуговують на увагу органо-неорганічні композити (ОНК). В якості органічної складової в ОНК доцільно використовувати поліуретани. Одними з найпопулярніших матеріалів, що використовуються як неорганічна складова для синтезу ОНК залишаються силікати, що зумовлено їх доступністю та дешевизною. Незважаючи на те, що розроблено досить багато ОНК, на основі різноманітних полімерів та шаруватих силікатів триває пошук кращих нанонаповнювачів для покращення властивостей полімерних матеріалів. В останні роки дослідження були зосереджені на ОНК, які містять шаруваті подвійні гідроксиди (LDH), введення яких до полімерної матриці дозволяє покращити механічні, термічні властивості, підвищити вогнестійкість полімерного матеріалу.

Нами було використано гідроталькіт на основі гідроксидів магнію та алюмінію, що містять додецилсульфат, так званий подвійний інтеркальований гідроталькіт – DS-LDH. Як органічна матриця використаний макродізоціанат – преполімер на основі 2,4-толуїлендізоціанату (35/65) і лінійного олігопропіленгліколю марки ППГ-1052 у співвідношенні 2:1; вміст ізоціанатних груп у МДІ складав ($6 \pm 0,5$). *In situ* полімеризацією макродізоціанату та DS-LDH отримано ОНК, в яких варіювали вміст гідроталькіту в кількості від 0,5 до 8 мас.%. Визначено, що формування ОНК відбувається при наявності розчинника (тетрагідрофурану) при ультразвуковому диспергуванні гідроталькіту в полімерну матрицю. При цьому встановлено, що кількість розчинника та час диспергування суттєво впливає на отримання однорідних композитів. Хімізм формування ОНК досліджували методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектроскопічні дослідження показали, що ведений до складу поліуретану гідроталькіт відіграє роль наповнювача, при цьому при всіх співвідношеннях модифікатору формуються однорідні зразки. Рентгеноструктурний аналіз дозволяє констатувати, що введення до системи МДІ гідроталькіту приводить до формування однорідного гомогенного композиту.

Проведено фізико-механічні дослідження створених ОНК, виявлено, що оптимальні значення фізико-механічних показників досягаються при введенні 5 мас.% гідроталькіту. Так значення міцності при розтязі складають 10,4 МПа (зразок порівняння – 6,5 МПа), а відносне подовження при розтязі – 1182 % (зразок порівняння – 900%). Вивчення термостабільності створених ОНК методом термогравіметрії показало, що при введенні до поліуретанової матриці DS-LDH в кількості 5 мас.% приводить до підвищення (на 20-30°C) термічної стійкості композитів.

Таким чином, нами було створено ОНК на основі поліуретану та синтетичного гідроталькіт та встановлено, що ведення до складу полімерної матриці гідроталькіту приводить до формування композиту з високими фізико-механічними властивостями та підвищеною термостабільністю. Синтезовані ОНК послужать основою для створення матеріалів з різнофункціональними властивостями, які можуть бути використані у різних галузях господарства як термостабільні зміцнюючі профілі, армуючі конструкційні матеріали, посилюючі матеріали і т.д.

ІНКАПСУЛЯЦІЯ/ВИДІЛЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ З МІЦЕЛЯРНИХ ТА МІЦЕЛОПОДІБНИХ СТРУКТУР ГЕТЕРОПОЛІМЕРІВ

Федорець А.Д.¹, Пермякова Н.М.¹,

Желтоножська Т.Б.¹, Берегова Т.В.², Єжова Т.Г.¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: alya.fedorets.95@mail.ru

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
НДЦ “Інститут Біології та медицини”, 03187 Київ, Глушкова 2

Останні роки демонструють значний прогрес у створенні і використанні носіїв погано розчинних і/або токсичних лікарських препаратів в живих організмах. Значну увагу при розробці носіїв приділяють механізму процесів інкапсуляції лікарських речовин та пошук найбільш ефективної методології їх проведення. Актуальним питанням доставки ліків за допомогою полімерних міцелярних наноносіїв в живих організмах залишається також вивчення механізму виділення лікарської субстанції в організмі: за рахунок поступової дифузії, обумовленої градієнтом концентрацій субстанції у носії та оточуючому середовищі, розкладу (біодеградації) носія в процесах метаболізму, а також змін у стані носія під впливом внутрішніх або зовнішніх фізико-хімічних факторів.

В представленій роботі досліджено “*ex situ*” та “*in situ*” інкапсуляцію погано розчинного аналогу вітаміну Е – α -токоферолацетату (α -ТОКА) міцелами диблок та триблок кополімерів (метокси)поліетиленоксиду та поліакрилової кислоти МОПЕО-*b*-ПАК і ПАК-*b*-ПЕО-*b*-ПАК різної морфології, а також зв’язування протиракового препарату еумеланіну, якій є продуктом життєдіяльності чорних дріжджей *Nadsoniella nigra var. hesuelica* (EMel), полімер-неорганічним гібридом на основі кремнезему та поліакриламід (SiO₂-*g*-ПАА), який утворює міцелоподібні структури з неорганічним “ядром” та полімерною “кораною”. Показано високий (трохи менше 100 %) ступінь зв’язування аналогу вітаміну Е – α -токоферолацетату (α -ТОКА) як за *ex situ* способом формуванні міцелярних композицій, так і за *in situ* методологією, що вказує на рівноважний характер інкапсуляції α -ТОКА міцелами МОПЕО-*b*-ПАК і ПАК-*b*-ПЕО-*b*-ПАК (Рис. 1):

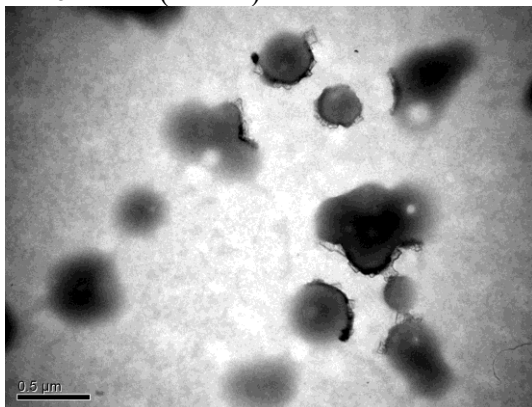


Рис. 1. Електронна мікрофотографія квіткоподібних міцел ПАК-*b*-ПЕО-*b*-ПАК з α -ТОКА при рН=2.7

Встановлено ступінь зв’язування EMel міцелоподібними структурами SiO₂-*g*-ПАА, який складає близько 30%.

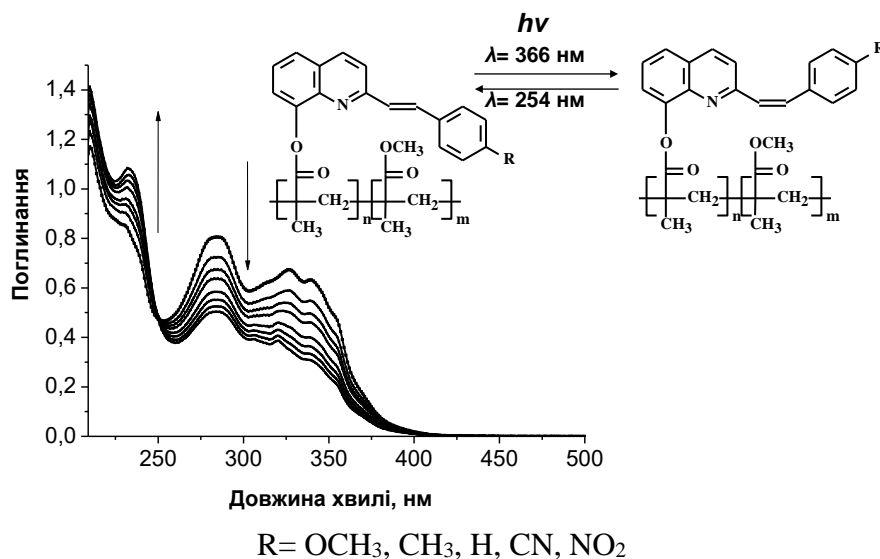
Вивчено поведінку системи α -ТОКА/МОПЕО-*b*-ПАК у часі методом дифузійного аналізу в різних умовах, зокрема при зміні рН та іонної сили оточуючого середовища.

СИНТЕЗ НОВИХ ФОТОАКТИВНИХ СТИРИЛХІНОЛІНВІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

Харченко О.Г., Коритко Д., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо О.Ю.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; *oksana_kharchenko@ukr.net*

В області органічної хімії актуальним питанням є розробка підходів для отримання широкого кола олефінових похідних. З точки зору фізико-хімічних досліджень стильбени та стирили важливі тим, що в них поєднуються унікальні люмінесцентні та фотохромні властивості. Оскільки похідні стильбенів та стирилів є біологічно активними сполуками, вони широко застосовуються для розробки медичних препаратів, або як біологічні маркери; у промисловості похідні стильбенів використовують як барвники та оптичні вибілювачі. В поєднанні з полімерами та неорганічними сполуками стильбени та стирили можуть бути використанні в лазерах, радіаційних детекторах, фотопровідниках, як компоненти фотохромних, електролюмінісцентних, нелінійно-оптичних матеріалів, а також матеріалів для сонячних батарей. Багато дослідників приділяють увагу вивченню гетероароматичних похідних стильбену [1, 2]. Наприклад, 2-стирилхіноліни під дією УФ-випромінення можуть зворотно переходити із однієї форми (*транс*) в іншу (*цис*), що дозволяє створити нові фотоперемикачі на їх основі. Метою даної роботи є синтез нових фотоактивних полімерів на основі 2-стирилхіноліну.



Нами було синтезовано нові стирилхінолінвісні мономери з різними замісниками ацилюванням гідроксильної групи хлористим ангідридом метакрилової кислоти. Полімеризацію нових мономерів на основі стирилхіноліну проведено в 10% розчинах в ДМФА в атмосфері аргону, як ініціатор використовували АІБН.

Будову синтезованих сполук підтверджено за допомогою ІЧ-, УФ-, та ПМР-спектроскопії. Фотохімічні дослідження стирилхінолінвісних полімерів було вивчено в розчинах та плівках при опроміненні світлом з довжиною хвилі 365 нм та 254 нм.

1. Lipunova G.N., Nosova E.V., Trashakhova T. V., Charushin V.N. Russ. Chem. Rev., 2011, 80, 1115–1133.
2. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Lee V.M. J. Mater. Chem., 2009, 19, 7721–7724.

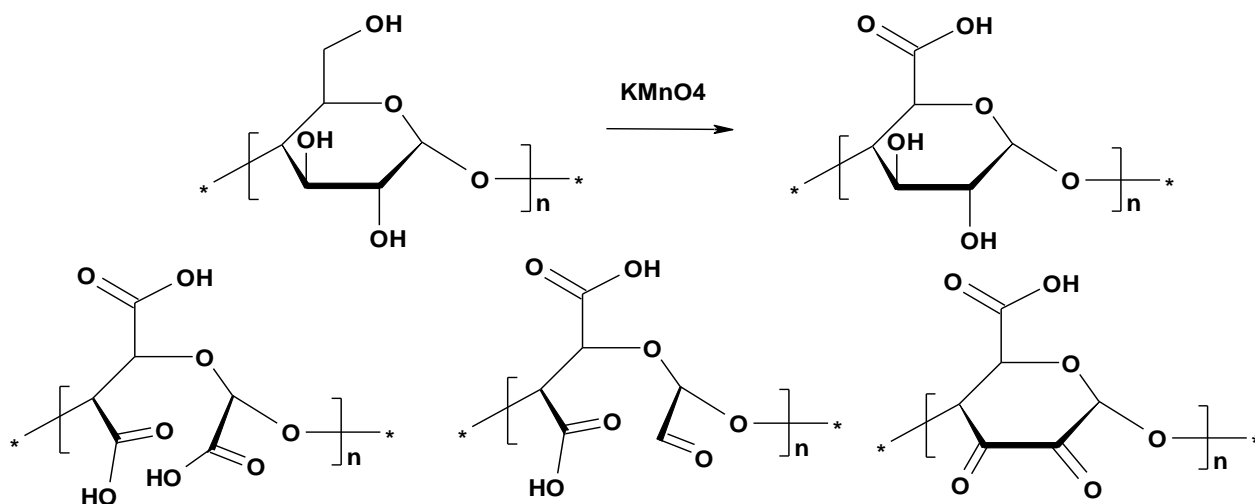
ПРОБЛЕМИ ОКИСНЕННЯ АМІЛОПЕКТИНУ НАТИВНОГО КРОХМАЛЮ

Шельчук¹ Ю.І., Юзефович² Р.В.

¹ Донецький національний медичний університет; e-mail: *shelchuky@mail.ru*

² Кіровоградський медичний коледж ім.Є.Мухіна e-mail: *russikjuzja@gmail.com*

Крохмаль є природним накопичувальним відновлювальним полімером з унікальними фізико-хімічними властивостями. Для покращення його властивостей до конкретних вимог використовують модифікацію за ключовими структурними групами крохмалю. Зокрема, хімічна модифікація крохмалю забезпечує ряд фізико-хімічних переваг, деякі з яких раніше використовувалися для функціоналізації попередньо сформованих систем транспортування ліків по біологічним системам. З трьох розглянутих основних методів хімічної модифікації (а саме: окиснення, етерифікація і естерифікація) поверхневе хімічне окиснення являється найбільш перспективним та ефективним методом модифікації. Поверхневе окиснення, мабуть, є кращим методом хімічної модифікації попередньо сформованих частинок крохмалю і має найбільший потенціал для подальшого розвитку в порівнянні з іншими розглянутими методами хімічної модифікації.



Окиснення проводили на картопляному крохмалі при незначному нагріванні ($t=50-70^{\circ}\text{C}$) протягом доби. Під час окиснення використовували перманганат калію в молярною концентрацією 0,1М, 0,2М, 0,5М, та 1,0М в кислому, лужному та нейтральному середовищі. Для всіх концентрацій окисника, в кислому середовищі спостерігалася значна деструкція амілопектину нативного крохмалю; ступінь полімеризації зменшувався втричі; кислотне число було найбільшим серед усіх випадків і становило 12%. Під час окиснення в нейтральному та лужному середовищі деструкція спостерігалась в меншому ступені, однак слід відзначити прояв суттєвої ретроградації продуктів модифікації, що пов'язано із збереженням довжини полімерного ланцюга; кислотне число зменшувалося в незначній мірі і становило 10% для 1М розчинів окисника. Особливу проблему становило часткове окиснення гідроксильних груп при вторинних карбонах. Слід відзначити збільшення ступеня кристалізації для всіх випадків. Присутність антиретроградів (CaCl_2 , NaCl) була неважливою для виділення та очищення продуктів окиснення нативного крохмалю.

**SPECTRAL-LUMINESCENT AND INFORMATION PROPERTIES
OF NEW PHOTOSENSITIVE POLYMERIC COMPOSITES DOPED BY
ORGANIC DYES WITH DIFFERENT IONICITY
AND ELECTRON ACCEPTOR COMPOUNDS**

Yatsenko I.V.¹, Studzinsky S.L.¹, Davidenko N.A.¹, Ishchenko A.A.¹

¹ Kiev Taras Shevchenko National University, Kiev, Ukraine

Volodymyrs'ka Str., 64/13, Kiev, 01601, e-mail: irinayatsenko0496@gmail.com

The new photoconductive polymeric film composites doped by organic electron acceptors and low concentration of the ionic-type (cationic or anionic) organic dyes with different electron-donating properties have been prepared. Their photoelectrical, information, and spectral-luminescent properties have been investigated. It was shown, that all studied composite films exhibit photovoltaic properties and photoconductivity effect. It was found, that composite films doped with anionic and cationic dye-sensitizers are characterized by different type of external electric field and excitation light wavelength dependences of the charge carriers photogeneration and photoluminescence quantum efficiency. The possible photovoltaic effect mechanisms are discussed. The features of spectral and luminescent properties, as well as the photoconductivity and information properties of investigated composites were considered in terms of the electron-donating ability of the electron acceptor, polymer and dye-sensitizers molecules. The phenomenological model for internal photoeffect and photoconductivity in investigated compositions was proposed.

THE EXTRUSION MACHINES FOR OBTAINING OF POLYMER NANOCOMPOSITES

Bardadym Y.¹, Sporyagin E.²

¹Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine Kiev, Ukraine
02160, Kyiv-160, Kharkiv highway, 48; e-mail: ferocen@i.ua

²Oles Honchar Dnipro National University
49050, Dnipro, Kazakova str. 22; e-mail: sporiagin@rambler.ru

Nanocomposites are one of the most promising types of structural materials currently. The improvement of physical and mechanical properties such as tensile strength, puncture impact, modulus, elongation are observed in such polymer materials. But it is important not only get certain properties of nanomaterials and also reduce the cost of the final product for large-scale production. Unfortunately, at this stage innovation in polymer nanocomposites is price is quite high. This is primarily due to an innovative component of these products, the complexity of the stages of production. However, the last decade of very active is the development direction of applied nanotechnology, namely the development and improvement of technologies for a variety of nanocomposite materials for consumer goods. Physical and mechanical properties of structural materials depend on each stage of the process. Getting a high physical and chemical characteristics uniformity depends on the uniform components distribution in the bulk polymer. Therefore, the mixing step is one of the most important in the processing of polymers.

A new promising direction for the implementation of this process is using of combined extruders. This equipment combine the advantages of both screw and disc machines, providing: high plasticizing and homogenizing power; high degree of mixing; high productivity; possibility of the complex profile products obtaining. Combined extruders provide intensive melt degassing and allow a high degree of mixing and homogenization of the molten polymer. Feature of extrusion machines for nanocomposite materials is the use of physical fields. The influence of permanent physical field causes displacement and orientation of macromolecules across the gradient field. As a result, this leads to streamlining structures and macromolecules and sealing filler in epoxy composites.

Model highly filled compositions based on low molecular weight rubber SKN-10Ktr and SKDM-80 were studied. NaCl formulation with following granulometric fractions was used as an excipient. Sunflower oil fatty acids, stearic and oleic acids were selected as surfactants. Worm-disc (combined) extruder was used.. Its faced disc surface and body are inclined to the rotation axis normal and there is working gap between them. The minimum operating gap value is defined by the axis of rotation, constant for selected disc radius and depends on the angle values of end surfaces inclination to the axis rotation normal.

Due to this structure, there is a shift of the relative movement of the melt particles from one to another strain plane. It is caused by the tension-compression strains, which are determined by changes in the working gap in one disc revolution at a constant minimum operating gap. Screw and disc rotation ($R = 0,055$ m) was carried out using DC motor with adjustable speed in the range of $\omega = 50-200$ rev/min. Test unit was equipped by the thermostatic cylinder system, screw, forming head with thermocouple and controlling devices for the coolant (water) temperature monitoring. Thermocouples were installed to the material cylinder for mixture temperature measuring.

Consequently, the quality of mixing disk extruder determined absolute value of deformation is not true. High quality mixing in these machines driven by circulation flows arising in the working gap, making the profile octahedral deformation shifts repeatedly changes its direction, causing an increase in the interface and change its orientation.

As a result of the research programs have been established, which can be used for determination the quality of polymer composition mixing. The experimental results support provided theoretical calculations (result convergence is near 96 %).

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В НАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕТИЛСИЛОКСАНОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Федорович С.Р., Пахомова В.М., Круглицька В.Я.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, xtkm@kpi.ua

Процеси структуроутворення в наповнених полімерах багато в чому залежать від характеру взаємодії дисперсійного середовища і твердої фази. При регулюванні тиксотропних властивостей поліметилсилоксанових рідин шляхом їх наповнення різними мінеральними наповнювачами можлива поява небажаних явищ, зокрема, ускладнення течії і пов'язані з цим труднощі формування покриттів, яке, в кінцевому рахунку, призводить до погіршення фізико-механічних властивостей [1]. Дослідження реологічних властивостей поліметилсилоксанової рідини ПМС - 200, наповненої аеросилами, проводилися з метою визначення в'язкісно-міцнісних характеристик для встановлення оптимальних параметрів руйнування, а також для оцінки здатності відновлення попередньо зруйнованої структури.

Загущуюча і стабілізуюча здатність належить до найважливіших властивостей аеросилу і багато в чому визначає його використання в різних галузях промисловості. Тому цілком очевидно, що введення аеросилу збільшить в'язкість поліметилсилоксанових рідин, хоча можна припустити, що вплив наповнювачів носить складний характер. Для розуміння причин залежностей слід врахувати той факт, що досліджувані нами високодисперсні речовини в рідкому полімерному середовищі можуть утворювати коагуляційні просторові структури, які формуються внаслідок взаємодії між частинками дисперсної фази [1].

Процес структуроутворення підтверджується наявністю критичної концентрації наповнювача, тобто на кривій залежності $P_m = f(C)$, де P_m – пластична міцність структурованої системи, а C – кількість наповнювача, є добре виражена точка перегину (рис.1).

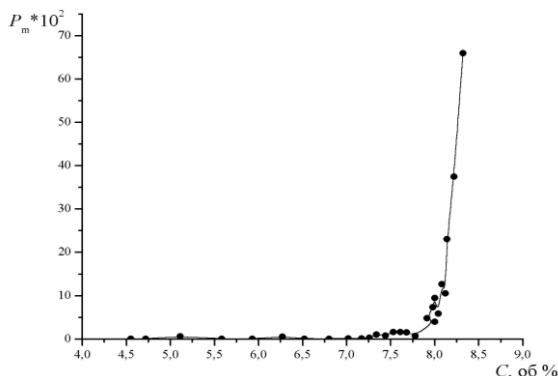


Рис. 1. Залежність пластичної міцності поліметилсилоксанової рідини ПМС-200 від ступеня наповнення аеросилом А-175

Це момент завершення утворення об'ємної коагуляційної сітки з частинок дисперсної фази. Концентрація, що відповідає точці перегину, є мінімальною для досліджуваної системи, при якій завершується утворення структурного каркасу у всьому об'ємі.

У світлі сказаного раніше стає очевидним, що вибір інтервалу наповнення досліджуваної системи поліметилсилоксан–аеросил можна обмежити 10% наповнення, оскільки вище цього значення зростання пластичної міцності системи залежить незначно від кількості введеної дисперсної речовини.

ВИКОРИСТАННЯ ПЕРОКСИКИСЛОТ ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МІСЦЕВИХ АНЕСТЕТИКІВ ГРУПИ АМІДІВ

Плотнікова К.М., Сарахман О.М., Плотиця С.І., Дубенська Л.О.

Львівський національний університет імені Івана Франка,
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8; e-mail: katerina27pl@gmail.com

Застосування місцевих анестетиків строго дозовано. Для контролю якості лікарських засобів здебільшого використовують кислотно-основне титрування у спиртовому середовищі, а також нітрування концентрованою нітратною кислотою з подальшою обробкою КОН. У біологічних рідинах і в складних лікарських засобах анестетики визначають методом ВЕРХ. Тому розроблення чутливих, експресних, надійних і дешевих способів визначення анестетиків у водних середовищах, а також у лікарських засобах та біологічних об'єктах є актуальним.

Ми розробили нову полярографічну методику визначення місцевих анестетиків (лідокаїну, тримекаїну, мепівакаїну, бупівакаїну). Методика ґрунтується на окисненні нітрогену третинного аміну за допомогою калій пероксимоносульфату до полярографічно активного N-оксиду. Розроблена методика вирізняється низькою межею виявлення (C_{\min} у межах $1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ М залежно від анестетика), простотою, економічністю.

Дослідження виконували на цифровій вольтамперометричній установці у триелектродній комірці з ртутним краплинним індикаторним електродом методом полярографії зі швидкою розгорткою.

Очевидно, що полярографічно активний N-оксид можна одержати використовуючи різні окисники. Порівняли такі окисники: синтезовану нами за відомою методикою кислоту Каро, комерційний реагент Оксон ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), *m*-хлоропероксибензенкарбонову кислоту (МХПК) і пероксифталеву кислоту (ПФК). Робочі розчини кислоти Каро, МХПК, ПФК та Оксону стандартизували йодометрично. Вміст основної речовини брали до уваги під час обчислення маси наважки окисників.

Усі досліджені нами окисники окиснюють анестетики до відповідних N-оксидів. Оптимальним для окиснення є середовище фосфатного буферного розчину з рН 9. Для кількісного виходу продукту час окиснення повинен бути не меншим 10 хв. Підкисленням реакційної суміші процес оксидування зупиняють. Для підкислення розчину до рН 3–7 найдоцільніше використовувати фосфатну кислоту.

Метрологічні характеристики полярографічного визначення анестетиків у формі їх N-оксидів з використанням усіх досліджених окисників є приблизно однаковими. Проте наявність у розчині надлишку органічних пероксикислот впливає на вигляд фонові лінії і збільшує фоновий струм. Крім того, водні розчини органічних пероксикислот менш стабільні у часі. Тому доцільніше використовувати пероксимоносульфат: високочистий комерційний Оксон або кислоту Каро, яку легко синтезувати в лабораторних умовах з доступних реактивів.

Авторський покажчик

Allain M.	95
Bardadym Y.	152, 171
Bezudny Andriy V.	91
Bukhanko V.	82
Butova K.D.	108, 109
Croué V.	95
Davidenko N.A.	153, 170
Farfan N.	82
Gaidai Alexander V.	91
Gaponchak A.A.	153
Goeb S.	95
Gras Emmanuel	98
Ishchenko A.A.	153, 170
Khilya Olga	98
Kivernyk A.O.	93
Konovalova N.D.	140
Krachko T.	57
Kravchenko M.V.	140
Krykun S.	95
Kuleshova Olena	98
Lacroix P.G.	82
Leon-Rojas A.F.	82
Levandovskiy Igor A.	91
Malfant I.	82
Pashenko A.E.	93
Rawiso M.	154
Redkina A.V.	140
Ripenko J.V.	108, 109
Sallé M.	95
Sasaki I.	82
Savitskaya Ye.V.	160
Shoba V.M.	83
Slootweg J.C.	57
Sporyagin E.	152, 171
Strelko V.V.	140
Studzinsky S.L.	153, 160, 170
Takacs J.M.	83
Voitenko Z.V.	82, 95
Volovenko Yulian	98
Yatsenko I.V.	170
Zhyhadlo Yevheniia Y.	91
Абдуллаєв Е.Н.	84
Агарков В.Г.	85
Алексєєв С.А.	15
Алексєєв С.О.	28, 33, 137
Андреюк Б.Л.	86
Андрєєва Д.В.	8
Андрюшина Н.С.	131
Арїнархова Г.О.	128
Артамонов О.С.	102
Бабарик А.А.	55

Бакалінська О.М.	132
Бакун М.В.	9
Бас Ю.П.	14
Безносик Ю.А.	136
Безугла Т.М.	149
Берегова Т.В.	167
Беда О.	143
Беда О.А.	135, 144
Биліна Д.В.	37, 135, 142
Бичков К.Л.	42, 48, 71
Бібік Ю.С.	43
Бійцева А.В.	17
Біловодська О.О.	130
Білоус Л.О.	131
Білявина Н.М.	73
Блажченко К.В.	129
Блашко Н.М.	44
Борисова М.О.	10
Бортник Н.В.	132
Бричка А.В.	132
Бричка С.Я.	132
Бувайло Г.І.	45, 52
Бугера О.І.	86, 96
Будзінська В.Л.	166
Будішевська О.Г.	157
Буланова М.В.	129
Буряк Д.В.	87
В.И.Воробьева	136
Вакалюк А.В.	149
Василейко М.В.	106
Васильєва О.Ю.	54
Ващенко А.В.	24
Ващенко Б.В.	88
Вівденко Г.К.	87
Влодарчук М.М.	46
Войтенко З.В.	92, 119, 126
Воловенко О.Б.	17
Воловенко Ю.М.	88, 89, 105, 116, 123
Вольхіна О.Р.	11
Ворожбит Н.О.	47
Вретік Л.О.	31, 162
Гаврильченко М.Ю.	48
Гайдай С.	143
Гайдай С.В.	146
Галуцкая И. Ю.	133
Гарагуц Ю.І.	154
Гись В.Ю.	89
Голєня І.О.	49
Голєва К.М.	49
Головатенко А.Ю.	13
Голуб Б.О.	134
Гончарова А.С.	14
Горбик П.П.	65

Горда Р.В.	50
Гордієнко О.В.	100, 111
Горічко М.В.	110, 114
Горнійчук О.Є.	51
Григоренко О.О.	94, 102
Грищук О.В.	90
Гріщенко Л.М.	149
Гродзюк Г.Я.	131
Гулай Л.Д.	60, 70
Гуральський І.О.	141
Гуральський І.О.	134
Гусак А.О.	135
Демченко О.П.	39
Демчук О.П.	90
Денисенко О.В.	111
Денисюк М.Ю.	136
Десяткіна О.В.	137
Діюк В.Є.	139, 149
Дмуховський О.І.	102
Добриднев О.В.	88, 105
Долюк Т.В.	12
Домасевич К.В.	76
Дорощук Р.О.	43, 62, 63
Друженко Т.В.	111
Дубенська Л.О.	34, 35, 173
Дударко О.А.	75
Дяченко А.	143
Дяченко А.Г.	144, 146
Єжова Т.Г.	167
Єременко Г.М.	148
Желтоножська Т.Б.	167
Жлуденко М.Г.	144, 146
Жох О.О.	138
Заберовський П.	45
Запорожець О.А.	4, 8, 10, 11, 13, 14, 17, 25, 30, 36, 38, 39, 123
Заремба О.Т.	52
Затовський І.В.	59
Захарків І.Б.	9
Захарченко Б.В.	20
Звір Г.І.	34
Зінько Л.С.	8, 11, 13, 30
Зозуля С.О.	111
Зуб Ю.Л.	75
Зубрицька Я.А.	139
Зуй М.Ф.	9, 37
Зуй О.В.	23
Іванова О.М.	15
Івон Є.М.	92
Іщенко А.А.	155
Іщенко В.В.	85, 99
Кандель А.В.	53
Карабець Ю.М.	135
Картель М.Т.	132

Каряка Н.С.	51
Касьянова К.В.	54
Кеда Т.Є.	10, 25, 31, 38, 123
Кир'якулов В.О.	10
Кловак В.О.	16
Кобилінська Н.Г.	18
Ковалик А.А.	19
Коваль Ю.В.	18
Ковтуненко В.О.	90, 115, 124
Козаченко В.В.	18
Козицький А.В.	131
Кокозей В.М.	45, 52
Колендо О.Ю.	135, 156, 158, 159, 161, 163, 168
Колісник О.В.	55
Колос Н.М.	118
Колотілов С.В.	150
Комаров І.В.	94
Константинов О.Ю.	56
Коритко Д.	168
Коритко Д.М.	137
Корнідал І.С.	17
Котко О.А.	156
Кохан С.О.	94
Красилов І.В.	97
Кримченко Р.Є.	96
Криницька К.Ю.	64
Кричковська Л.В.	106
Круглицька В.Я.	172
Крупка О.М.	158, 168
Ксенофонтов В.	141
Кузьмін Р.М.	71
Кулешова О.О.	38
Курилюк Л.І.	124
Кусяк А.П.	65
Куцевол Н.В.	154
Кучерів О.І.	141
Лампека Р.Д.	43, 62, 63
Лащ І.С.	20
Левандовський І.А.	87
Легенчук О.В.	50
Лелюшок С.О.	12, 16
Ленко І.М.	99
Лесик І.П.	25
Лещук С.В.	157
Линник Р.П.	36, 39
Лисенко А.Б.	46
Лівіцька О.В.	58
Ліціс О.О.	67
Ліцкан Е.В.	100
Лукомська О.Р.	142
Лупиніс І.С.	21
Лях А.Ю.	58
Ляшук О.С.	101

Мазна Ю.І.....	23
Макеєв А.М.....	10, 31, 123
Максимович Н.П.	128
Малець Є.С.....	102
Малишева М.Л.....	148
Маринін А.І.....	162
Марченко О.В.	59
Марчук О.В.	44, 60, 70
Масюк К.В.....	22
Матвийчук К.О.	103
Матога Д.....	45
Матушко І.П.....	128
Маханькова В.Г.	45, 52
Мелешевич К.А.	129
Мельник Н.П.....	154
Мельничук Х.О.....	60
Мержиєвський Д.О.....	158
Мешкініфар Р.....	143
Мислін М.В.....	61
Миськів М.Г.....	74
Михайлюк П.К.....	111
Михалева Е.А.....	53
Михальчук В.Л.	101, 104
Мілохов Д.С.....	31, 89, 116
Міхедькіна О.Й.....	106
Москвіна В.С.	36, 97, 121
Муха Ю.П.....	148
Надтока О.М.	156
Ніколаєва О.А.....	162
Носков Ю.В.....	162
Обушак М.Д.....	117, 122
Овденко В.М.....	163
Огороднік Ю.М.	62
Олексенко Л.П.	128
Олексею І.Д.....	60
Олексеюк І.Д.....	44, 70
Олексюк Г.І.....	125
Ольховик Л.А.....	165
Омельян Т.В.....	105
Османова Д.Е.....	144
Остап'юк Ю.В.....	122
Оцалюк О.О.	159
Павлищук В.В.....	53
Павлівська Ю.А.....	24
Павлюк О.В.....	25
Паєнтко В.В.....	28
Панас І.Д.....	39
Пахомова В.М.....	172
Перегон Н.В.....	145
Перетятко І.В.....	106
Пермякова Н.М.....	167
Петренко О.В.....	66
Петренко Ю.П.....	63

Петрусенко С.Р.	68
Печенюк К.В.	107
Пивоваренко В.Г.	11, 13, 86, 96, 101
Пілецька К.О.	78
Плехова А.В.	137
Плотиця С.І.	173
Плотнікова К.М.	173
Плутенко М.А.	64
Погребецький Д.Л.	64
Подзюбанчук І.О.	65
Поліщук К.А.	30
Полонська Я.А.	47, 72
Полунін Р.А.	141
Попович М.М.	26
Потіха Л.М.	115, 124
Походило Н.Т.	117
Примушко С.О.	27
Прохненко П.О.	28
Прошкін І.В.	146
Пуд А.А.	162
Раєвська О.Є.	147
Родік Р.В.	119, 126
Розовик О.П.	147
Роїк О.С.	130
Романовська К.С.	66
Роскокоха Д.В.	129
Савка М.З.	157
Савків М.Р.	161
Савченко І.О.	47, 72, 165
Савчук М.О.	67
Савчук Т.В.	100
Сарахман О.М.	173
Свешніков А.С.	31
Святненко К.	143
Сенчик Г.А.	46
Синиця В.М.	68
Сібгатулін Д.О.	102
Сірик О.О.	32
Сітнікова М.Д.	110
Скаленко Є.О.	111
Скороход А.А.	69
Скришевський В.А.	137
Слесаренко В.В.	75
Сливка Ю.І.	74
Слободяник М.С.	42, 48, 55, 58, 59, 71, 77
Смирнов В.О.	112
Смітюх О.В.	70
Смокал В.О.	158, 168
Снигур Д.В.	29
Солопан С.О.	69
Співак А.В.	71
Ставская Я.Ю.	164
Старов Д.А.	113, 120

Старова В.С.	20, 24
Степаннікова К.О.	114
Стецюк О.М.	68
Сторожук Л.П.	164
Сторчай І.І.	107
Стрижак П.Є.	138
Строюк О.Л.	147
Струтинська Н.Ю.	48, 58, 59, 71, 77
Студеняк Я.І.	40
Сулейманов М.Ю.	165
Сумарокова Г.С.	30
Суров Д.О.	115
Тананайко О.Ю.	19, 22, 27
Тарас Т.М.	125
Татарчук Т.Р.	61
Твердохліб О.В.	72
Творинська С.І.	35
Теребіленко К.В.	42
Тєрєхов К.В.	33
Тимошенко М.В.	73
Тимцунік А.В.	94
Тихонюк О.І.	116
Тітімець М.М.	166
Тітов Ю.О.	73
Ткачук О.О.	18, 37, 142
Толмачов А.О.	104
Томазенко Л.В.	73
Трохименко А.Ю.	4
Трохименко О.М.	4
Трохимчук А.К.	32, 50
Труш В.О.	51, 67
Тупичак М.А.	117
Фатєєв Ю.Ф.	136
Фєдишин О.Т.	148
Фєдорець А.Д.	167
Фєдорович С.Р.	172
Фєдорчук А.А.	74
Фєдорчук А.О.	44
Фєршал М.В.	26
Фєтїсова Ю.С.	75
Фрицький І.О.	49, 64, 134, 141
Харлова М.І.	78
Харченко О.Г.	158, 168
Хиля В.П.	36, 85, 97
Хиля О.В.	10, 31, 38, 116, 123
Хоменко Д.М.	43, 62, 63
Чеботарєв А.Н.	29
Черєменко А.А.	149
Черєпаха А.Ю.	114
Черепій М.	159
Черномаз М.О.	34
Чєчіна Н.В.	118
Чжен О.І.	119

Чорна Г.Т.	35
Чорній В.П.	42
Чумаченко В.А.	154
Шабликіна О.В.	85, 99
Шамота Т.В.	103, 113, 120
Шарко А.В.	76
Шаталова А.В.	77
Шевцов М.І.	121
Шевченко А.В.	162
Шегедин М.В.	122
Шельчук Ю.І.	169
Шемеген Р.В.	10, 31, 123
Шепелева Ю.І.	36
Шибєка І.Ю.	124
Шийка О.Я.	117
Шилін С.В.	99
Шилін С.І.	134, 141
Шилова А.О.	163
Шнайдер Б.О.	37
Шокол Т.В.	84
Штеменко О.В.	78
Шупенюк В.І.	125
Щербань В.В.	38
Щукін Є.О.	126
Юзефович Р.В.	155, 169
Юрченко Д.В.	150
Юхименко Н.М.	159, 161, 166
Юхименко Н.Н.	164
Юшкевич О.С.	36, 39
Яковенко О.М.	130
Янкович Г.Є.	40
Яновська Е.С.	47, 72
Ярмольчук В.С.	104
Ярмольок Д.В.	112

Наукове видання

УДК: 54 (062.552)

Збірка тез доповідей

**XVIII Міжнародної конференції студентів та аспірантів
«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»**

Матеріали подано в авторській редакції

Макетування: Москвіна В.С.

Дизайн обкладинки: Бійцева А.В.

ЗАПРОШУЄМО НА РОБОТУ

хіміків-органіків з досвідом роботи в лабораторіях, та випускників ВНЗ профільних спеціальностей

Науково-виробниче підприємство «Єнамін» (м. Київ) – це найбільша українська організація, що займається синтезом сполук для потреб медицини та агрохімії. За 20 років існування компанія «Єнамін» стала світовим лідером у своїй галузі, активно співпрацюючи з такими відомими фармацевтичними компаніями як Abbot, Bayer, GlaxoSmithKline, Merck, Pfizer та інші. В компанії сформований злагоджений колектив синтетиків, до складу якого входять більше 40 докторів і кандидатів наук та понад 200 кваліфікованих спеціалістів – професіоналів в галузі органічної та медичної хімії.

ДОЛУЧАЙСЯ ДО НАШОЇ КОМАНДИ!



НАШІ ПЕРЕВАГИ:

- **Гідна заробітна платня**
- **Надання житла**
Власний комфортабельний гуртожиток в м. Бровари (за 30 хвилин їзди від місця роботи).
- **Кар'єрне зростання**
Навіть почавши простим лаборантом, маєте можливість вже за кілька років очолити лабораторію або відділ.
- **Навчання та наукова кар'єра**
Можете поєднувати роботу в компанії з навчанням в університеті, завдяки гнучкому графіку. Братимете участь у міжнародних конференціях та семінарах.

НАШІ РЕСУРСИ:

- **Лабораторії**, оснащені найсучаснішим в Україні обладнанням
- **Найбільша в СНД колекція реактивів** (понад 140 тисяч сполук)
- **Власні ЯМР-спектрометри** (400 і 500 МГц)
- **5 рідинних хроматографів Agilent** з мас-детекторами
- **Доступ до літературних баз даних** безпосередньо з робочих місць, що дозволяє оперативно отримувати посилання та статті з багатьох наукових періодичних видань
- **Власна складувна майстерня**
- **Все необхідне обладнання для проведення первинних біологічних та медико-хімічних досліджень**

КОНТАКТИ:

(044) 502-20-81
marina.mudrik@mail.enamine.net
ua.enamine.net