

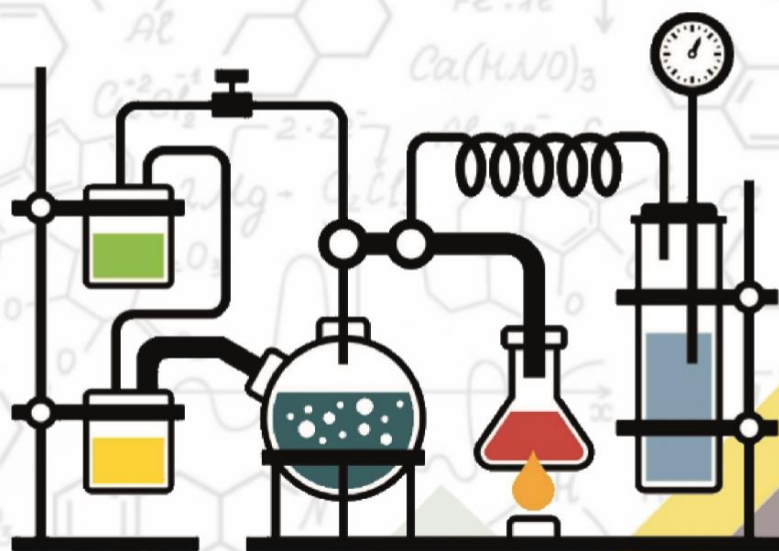
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Хімічний факультет

## ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XXII Міжнародна конференція студентів,  
аспірантів та молодих вчених  
"Сучасні проблеми хімії"

## BOOK OF ABSTRACTS

22th International Conference for Students,  
PhD Students and young scientists  
"Modern Chemistry Problems"



Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Хімічний факультет

---

## ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ

XXII Міжнародної конференції студентів, аспірантів

та молодих вчених

«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

## Book of abstracts

XXII International Conference for Students, PhD Students

and Young Scientists

«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Спонсори проведення конференції

Conference Sponsor



Київ, 19-21 травня 2021 р

## ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

### Голова комітету:

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

### Співголови комітету:

*Куцєвол Наталія Володимирівна* – заступник декана хімічного факультету, д.х.н., провідний науковий співробітник

*Усенко Наталія Ігорівна* – заступник декана хімічного факультету, к.х.н., доцент

### Члени комітету:

*Савченко Ірина Олександрівна* – завідувач кафедри хімії високомолекулярних сполук, д.х.н., професор

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

*Тананайко Оксана Юрійівна* – завідувач кафедри аналітичної хімії, к. х. н., доцент

*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* – старший науковий співробітник кафедри органічної хімії, к.х.н.

### Відповідальні за роботу секцій:

«Аналітична хімія» – *Кловак Вікторія Олегівна*, аспірантка кафедри аналітичної хімії; *Корній Анастасія Андріївна*, аспірантка кафедри аналітичної хімії

«Неорганічна хімія» – *Фесич Ігор Володимирович*, науковий співробітник кафедри неорганічної хімії, к.х.н.; *Виноградов Олександр Сергійович*, інженер I кат. кафедри неорганічної хімії, PhD

«Органічна хімія» – *Григоренко Олександр Олегович*, доцент кафедри органічної хімії, І.х.н.

«Фізична хімія» – *Федоренко Георгій Васильович*, молодший науковий співробітник кафедри фізичної хімії, к.х.н.; *Вакалюк Анна Василівна*, молодший науковий співробітник кафедри фізичної хімії, к.х.н.

«Хімія високомолекулярних сполук» – *Харченко Оксана Георгіївна*, молодший науковий співробітник кафедри хімії ВМС, к.х.н.

Шановні учасники конференції!

*Раді вітати Вас на XXII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії».*

Наша конференція, що постала на ідеї зібрати разом талановиту молодь на хімічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка, приурочена до Дня Науки в Україні. Навіть світова пандемія коронавірусу та карантинні обмеження не стали перепорою для молодих науковців-хіміків.

Віримо, що проведення XXII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» продемонструє важливу роль хімії як фундаментальної науки при вирішенні глобальних проблем, а також проілюструє прогрес, викликаний науковими відкриттями.

Маємо надію, що спілкування учасників, хоча і відбудуватиметься в онлайн-режимі, але стане жвавим і продуктивним, надасть всім учасникам натхнення та мотивацію для проведення важливих актуальних досліджень.

Бажаємо всім учасникам конференції, щоб наука приносила радість відкриття та задоволення високими результатами! Натхнення, креативності, сил та енергії для нових відкриттів на славу Науки та України!

*Організаційний комітет конференції*

## **АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ**

# НОВИЙ МЕТОД ОЦІНКИ ПАРАМЕТРІВ ЛІНІЙНОЇ РЕГРЕСІЇ В ТЕОРІЇ НЕЧІТКИХ ДАНИХ

*Анохін Д.О., Пантелеймонов А.В., Іванов В.В.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
61022, Харків, майдан Свободи, 4; [dmitriy25102002@gmail.com](mailto:dmitriy25102002@gmail.com)

Адекватне оцінювання параметрів лінійних регресій залишається однією з найважливіших задач сучасної статистики та хемоінформатики. Певну проблему складає ситуація, коли вихідні дані включають значний розкид. Такий розкид зазвичай пов'язаний із умовами проведення експерименту та нерівноточністю вимірів даних. Це веде до необхідності розгляду різних, альтернативних підходів до побудови рівнянь регресії. У даній роботі представлено метод знаходження рівняння лінійної регресії, який використовує теорію нечіткості.

Теорія нечіткості і відповідна арифметика ґрунтується на так званому «трикутному» представленні числа  $\tilde{Z}$  у вигляді трійки чисел  $(Z, a, b)$ . Тут  $Z$  – медіана нечіткого трикутного числа,  $a$  – ліва,  $b$  – права межа числа. У представленій роботі розглянуто типовий для хімії випадок, коли предиктор є чітким числом, а відгук-нечітким. При цьому вважаємо, що ліва та права межі числа рівновіддалені від медіани.

В роботі розглянуто метод знаходження "нечіткої" регресії. В нашому підході такий розрахунок базується на зваженому варіанті методу найменших квадратів (Weighted Least Squares, WLS) та методу найменших модулів (Least Absolute Deviation, LAD). Коефіцієнти регресії отримується для рівняння, яке зв'язує незалежну змінну  $x$  та медіану залежної змінної  $y$ , а також рівняння, що зв'язує  $x$  та границі  $y$ .

Основна задача використання методу полягає в оцінках ваги кожної точки ( $p_i$ ) і розрахунку відхилень границь від медіани. Для вирішення першої проблеми нами запропоновано наступний алгоритм. Перш за все розраховуються нахили лінії між кожною парою сусідніх точок та співвіднесення цих значень кожній точці ( $g_i$ ). Ваги розраховуються таким чином, що чим менша різниця між середнім значенням нахилу  $\bar{g}$  та значенням нахилу  $g_i$  даної точки, тим більша її вага. У розробленому підході отримані ваги використовуємо для визначення медіанного рівняння та меж числа.

В якості прикладу нечіткого рівняння регресії на рис. 1 представлено характерний приклад. Область нечіткості представлено широкою смугою.

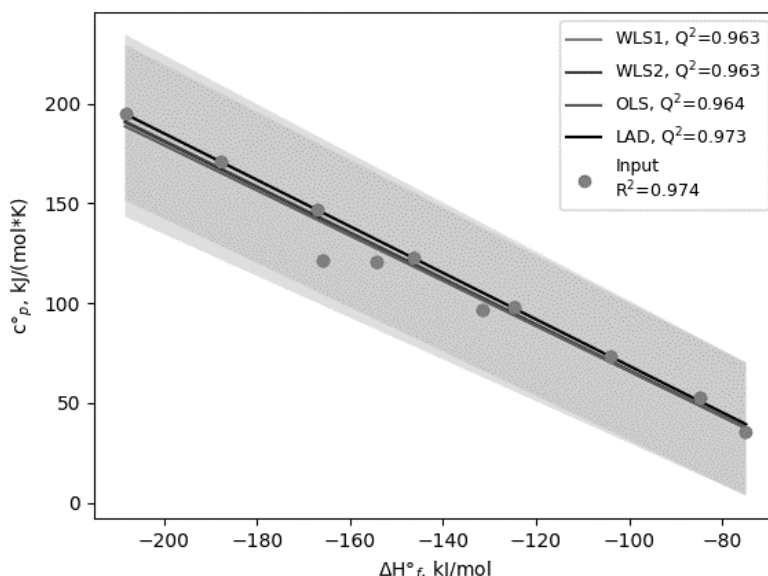


Рис. 1. Область нечіткості лінійної регресії на прикладі лінійного зв'язку теплоємності і ентальпії утворення насичених вуглеводнів.

## ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ $\text{Ce}^{4+}$ В РОЗЧИНІ ЗА ДОПОМОГОЮ АПТЕЧНОГО КВЕРЦЕТИНУ

*Бабич М.Д.<sup>1</sup>, Камінський О.М.<sup>1</sup>, Тітов Ю.О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Житомирський державний університет імені Івана Франка  
10008, м. Житомир, вул. В. Бердичівська, 40; [marynababych9@gmail.com](mailto:marynababych9@gmail.com)

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [alexkamin@ukr.net](mailto:alexkamin@ukr.net)

Лантан, церій та інші рідкоземельні метали володіють достатньо високою хімічною активністю. Зокрема, вони легко взаємодіють з киснем. Наприклад, якщо потерти сплав церію, лантану і заліза об шорстку поверхню, утворюються дрібні частинки металу, які моментально загоряються. Однією із сфер застосування церію є виготовлення на його основі кременів для запальничок чи кресал для туристичних розпалювачів вогню. Кремін для запальничок має такий приблизний хімічний склад: Fe – 18-19%, Ce - 49-51%, La - 26-34%, Nd - 0-10%, Pr - 4-7%, Mg - 3-4% [1].

Метою даної роботи є: вивчення можливості якісного визначення іонів  $\text{Ce}^{4+}$  в розчині за допомогою аптечного кверцетину.

Кремін, масою 0,13 г розчиняли в 10 мл царської води ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1:3$ ). Через 1 год після розчинення, до одержаного розчину додали 35 мл 25%  $\text{NH}_3$  до рН = 10 (визначали універсальним індикаторним папірцем) з метою осадження солей  $\text{Fe}^{3+}$ . Одержану суміш фільтрували через паперовий фільтр.

Аптечний сухий кверцетин розчиняли в суміші етанолу та води (1:1) до утворення розчину, який потім фільтрували через паперовий фільтр.

З метою порівняння, утворений розчин кверцетину розділяли на дві пробірки; до однієї з них додавали декілька мл розчину, що містить іони  $\text{Ce}^{4+}$ , іншу залишали для контролю.

Пробірка, що містила іони церію, забарвилась в жовто-коричневий колір (рис. 1).

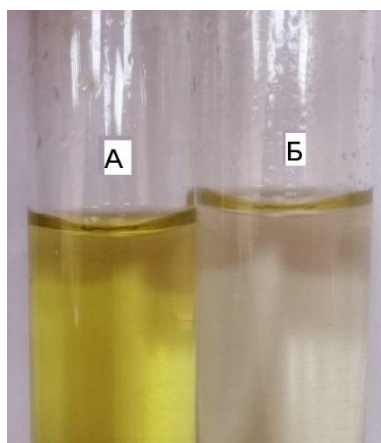


Рис. 1. Зміна забарвлення розчину кверцетину в присутності іонів  $\text{Ce}^{4+}$  (А) в порівнянні з холостою пробою (Б).

Встановлено, що за допомогою аптечного кверцетину можна якісно встановити наявність  $\text{Ce}^{4+}$  в розчині.

### Література

[1] Витер, В.Н. Скільки кремнія в кремне для заживалок? *Химия и Химики*, 2009, 5.



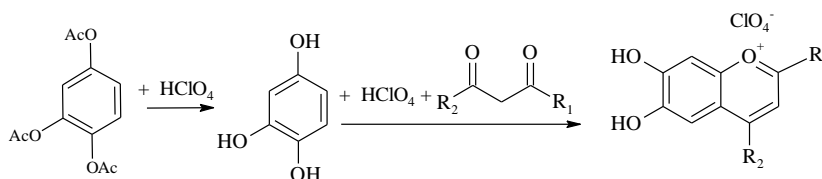
## МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ КОМПЛЕКСІВ Мо(VI) З ГАЛОГЕНОПОХІДНИМИ ПЕРХЛОРАТУ 6,7-ДИГІДРОКСИ-2-ФЕНІЛ-4-МЕТИЛБЕЗОПІРІЛІЮ

*Барбалат Д.О., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М.*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2; [alexch@ukr.net](mailto:alexch@ukr.net)

На сьогоднішній день одним з найбільш ефективних методів визначення мікрокількостей елементів-аналогів молібдену(VI) і вольфраму(VI) є спектрофотометрія. Проте, задля підвищення чутливості виникає необхідність попереднього концентрування йонів вказаних елементів. Серед відомих методів концентрування уваги заслуговує міцелярна екстракція, яка дозволяє поєднати простоту виконання та ефективність. Основним недоліком міцелярної екстракції є необхідність тривалого нагрівання системи для ініціювання утворення міцелярно-насиченої фази. Проте введення у хімічну систему допоміжних речовин (електролітів, ароматичних карбонових кислот тощо) дозволяє знизити температуру помутніння, а введення натрієвих або амонійних солей ароматичних карбонових кислот (бензойної, саліцилової тощо) ініціює міцелярну екстракцію за кімнатної температури [1]. Отже важливим завданням залишається пошук нових реагентів з покращеними аналітичними характеристиками. Уваги заслуговують 2,4-заміщені перхлорати 6,7- і 7,8-дигідроксibenzoпірілію та особливо їх галогенопохідні аналоги, оскільки введення атомів галогенів не тільки підвищує ліофільність, а й може впливати на реакційну здатність нових реагентів та їх комплексоутворюючі та спектрально-люмінесцентні характеристики.

Конденсацією еквімолярних кількостей β-дикетонів з пірогалолом А (схема) синтезовано 2-феніл-, 2-(4'-хлорфеніл-) і 2-(4'-бром-) похідні 6,7-дигідрокси-4-метилбензопірілію (МФДОХ, Cl-МФДОХ та Br-МФДОХ) чистоту та індивідуальність яких підтверджено методом ВЕРХ, а структуру методами <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C ЯМР.



Досліджено взаємодію синтезованих реагентів з Мо(VI) у розчинах, обчислені відповідні хіміко-аналітичні характеристики та показано, що утворюються комплекси складу 1:2, а рН комплексоутворення зсувається в кислу область тим сильніше, чим більш електронегативним є атом галогену. Молярний коефіцієнт світлопоглинання збільшується у ряду МФДОХ – Cl-МФДОХ – Br-МФДОХ, що пов'язано з утягненням молекули реагенту.

Вивчено можливість використання описаних комплексів для міцелярно-екстракційного концентрування та подальшого спектрофотометричного визначення Мо(VI). В результаті даної роботи, оптимізовано умови міцелярної екстракції нових аналітичних форм на основі комплексів Мо(VI) з галогенопохідними 6,7-дигідроксibenzoпірілію в хімічно-індуковані саліциловою кислотою фази нейногенної ПАР Тритону X-100. Встановлено оптимальні умови міцелярної екстракції: рН 1,0 (Cl-МФДОХ) або 1,5 (Br-МФДОХ); 0,8-1,0 об.% Тритону X-100. Міцелярну фазу відділяють центрифугуванням при 3000 об/хв. протягом 5 хв та розбавляють ізо-пропіловим спиртом для зменшення в'язкості.

В цілому, дослідженні реагенти та міцелярно-екстракційні системи за своїми характеристиками не поступаються кращим аналогам і можуть бути покладені в основу при розробці високочутливих комбінованих спектрофотометричних методик визначення слідових кількостей Мо(VI) в об'єктах різної природи.

### Література

[1] Snigur, D.; Chebotarev, A.; Duboviyiy, V.; Barbalat, D.; Bevziuk, K. *Microchem. J.*, **2018**, *142*, 273–278.



# APPLICATION OF LASSO LOGISTIC REGRESSION TO CLASSIFICATION PROBLEMS IN CHEMISTRY

*Berdnyk M., Ivanov V.*

V. N. Karazin Kharkiv National University  
61022, Kharkiv, Svobody Sq., 4; [berdnikm@i.ua](mailto:berdnikm@i.ua)

In the era of data the amount of chemical information concerning different molecular properties including but not limited to: pK, basicity, boiling points, bioavailability, different toxicity characteristics etc. continuously grow. Today there are multiple open databases on the internet which are dedicated to collect the data and store it in the systematic way. To use this data and develop models to predict the properties of the molecules with the unknown parameters there are multiple methods and approaches proposed in the field of machine learning. The statistical model building in chemistry is known as QSPR (Quantitative Structure–Property Relationships).

While QSPR in applied sciences is mostly associated with models which can provide the actual values of discovered properties there are multiple tasks which do not require that. Instead the simple classification can be expected from the models to answer the questions like “is the compound acidic or basic?”, “is the reaction possible or not?” etc. While there are several classification approaches used to build classification models in biological chemistry, biology, drug development fields most of the currently used machine learning methods fail to provide researcher with the general information about structural features and/or chemical/physical properties which result –whether the molecule possessing or not the desired property. Thus, the methods, which can provide the straightforward answer to this question and also be able to work with huge amount of data by using simple desktop computers are required. In our work we propose the usage of LARS-LASSO (Least Angle Regression-Least Absolute Shrinkage and Selection Operator) logistic regression method to handle such tasks:

$$class = 1 / (1 + \exp(-z)), \quad z = \sum_i a_i x_i, \quad s.t. \quad \|a_i\|_1 < \xi,$$

where  $x_i$  – molecular descriptors,  $a_i$  – regression parameters. In our work we show that the method while being computationally undemanding can provide the equations in which various structural descriptors explicitly participate thus providing the researcher with the idea what classes of molecules are more suitable. The obtained models appeared to provide valuable alternative to existing popular classification methods such as random forests, which in turn does not provide explicit information on what structural features define property (see fig. 1).

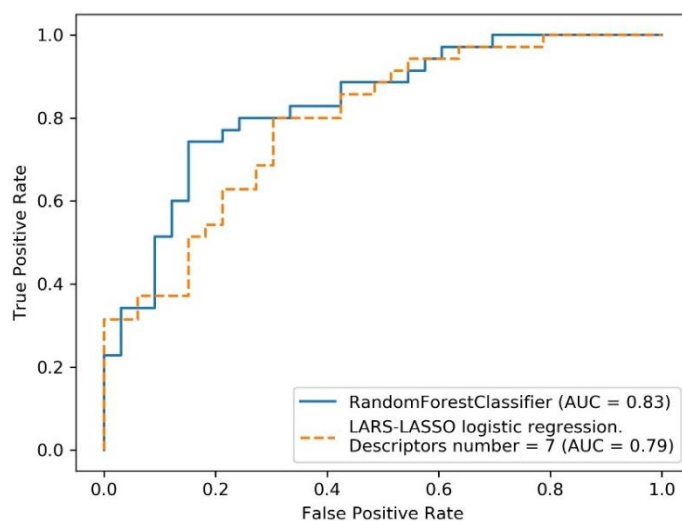


Fig.1. The Receiver operating characteristic (ROC) curve obtained for Li-cation basicity property test-set molecules classification.

## РОЗРОБКА ТА ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДИКИ АТОМНО-АБСОРЦІЙНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ ПІСЛЯ ЕКСТРАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧАМИ

*Будніченко І. Е.<sup>1</sup>, Іщенко М.В.<sup>1</sup>, Заславський О.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ, вулиця Льва Толстого, 12; [budnichenko22@gmail.com](mailto:budnichenko22@gmail.com)

<sup>2</sup> Український державний науково-дослідний інститут "Ресурс", 03150, Київ, вулиця Казимира Малевича, 84 (Боженка, 84)

Розробка та валідація методики має на меті забезпечення якості аналізу та гарантує його достовірні та точні результати, що є найважливішим у збереженні конкурентоспроможності серед інших методик. Одним з елементів верифікації всього процесу дослідження та правильності є валідація. З іншого боку, валідація аналітичних методик розсіює сумніви щодо деяких питань. По-перше, при валідації в процесі розробки можна своєчасно виявити неточності або певні невідповідності та поліпшити методику, вносячи поправки. По-друге, якщо на усіх стадіях аналізу не було виявлено помилок, то, як висновок, можна стверджувати, що і методика і сировина є якісними. Сама ж перевірка дає розуміння суті методики та усвідомлення необхідності суворого дотримання її параметрів. В результаті, при подальшій експлуатації валідованої методики значно знижується ймовірність помилок.

У більшості аналітичних лабораторіях вміст металів у ґрунтах визначаються за допомогою інверсійної вольтамперометрії (ІВА). Але дана методика має ряд недоліків, а саме, трудомісткість пробопідготовки та аналізу, неможливість використання для безперервних визначень через необхідність здійснення послідовних стадій накопичення і розчинення, можливість втрати частини речовини в процесі концентрування або ж внесення додаткових забруднень та використання великих кількостей токсичної ртуті при роботі з ртутним каломельним електродом, що ставить під сумнів екологічність та раціональність даного методу аналізу.

Комплексонометричне вилучення металів з ґрунтів із подальшим атомно-абсорційним детектуванням є водночас простою, експресною та точною методикою для визначення більшості металів. До того ж, лампи із порожнистим катодом є селективними до визначення металу у багатокомпонентних сумішах.

Метою даної роботи була розробка та валідація методики атомно-абсорційного визначення Кобальту, Купруму, Мангану, Феруму та Цинку в ґрунтах із використанням в якості екстрагентів ЕДТА, пентаоцтової кислоти та амонійно-ацетатного буферу з рН 4,8.

Досліджено можливість селективного визначення металів у багатокомпонентній суміші на полуменовому атомно-абсорційному спектрометрі (ПААС). Для підтвердження правильності методики використовували мультиелементний стандарт із приготованих солей з точних наважок та стандартизованих розчином комплексону III. Правильність визначення перевіряли методом визначення ступеню повернення. Встановлено, що обрані екстрагенти не впливають на ступінь повернення, що знаходиться у діапазоні 95 – 105%. Валідацію пробовідбору здійснювали методом однофакторного дисперсійного аналізу. Встановлено, що невизначеність побовідбору становить 5-12%. Аналітична невизначеність при цьому не перевищує 3-5% незалежно від елемента.

## РОЗДІЛЕННЯ ГІДРОКСИПОХІДНИХ $\varepsilon$ -СУЛЬТАМІВ ХІРАЛЬНИМИ НЕРУХОМИМИ ФАЗАМИ

*Черепенко О.С.<sup>1,2</sup>, Гись В.Ю.<sup>1,2</sup>, Воловенко О.Б.<sup>2</sup>, Мілохов Д.С.<sup>1</sup>, Кеда Т.Є.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13

<sup>2</sup> ТОВ «НВП «Снамін»,

02094, Київ, Червоноткацька, 78; [cherepenko.oksana@gmail.com](mailto:cherepenko.oksana@gmail.com)

Розвиток сучасної медицини неможливий без розробки, дослідження та застосування нових лікарських засобів. Згідно даних Федерації реєстрації нових лікарських засобів [1] за останні 3 роки на ринку з'явилося 160 препаратів, з яких 69 мають у структурі асиметричний атом Карбону. Як діюча речовина переважно використовується один із енантіомерів.

Тому актуальним завданням є пошук нових хіральных сполук, які можуть проявляти біологічну активність. До сполук такого типу можна віднести циклічні сульфонаміди (сультамі), що зокрема демонструють біоактивність щодо паразитів, грибів, грам-позитивних та грам-негативних бактерій.

Отримати енантіомери шляхом направленої органічної синтезу непросте завдання. Внутрішньомолекулярна конденсація дозволяє отримувати гідроксипохідні  $\varepsilon$ -сультамі лише у вигляді рацематів.

Для отримання індивідуальних оптичних ізомерів найбільш придатною вважається вискоєфективна рідинна хроматографія (ВЕРХ) з використанням хіральных нерухомих фаз. Нормально-фазовий режим хроматографування є одним із кращих для такого розділення рацематів. Особливістю такого методу є простота постановки й виконання експерименту.

Метою даної роботи було розробити методики аналітичного і препаративного розділення гідроксипохідних гетероконденсованих  $\varepsilon$ -сультамів вперше синтезованих на кафедрі органічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Раніше було досліджено розділення похідних сультамів хроматографічними методами і показано, що нерухомі фази на основі амілози, модифікованої похідними фенілкарбамату та імпрегнованої на силікагелі перспективні для аналізу та препаративного розділення таких сполук [2]. У даній роботі розроблено методики хірального розпізнавання низки нових похідних сультамів.

Хроматографічне розділення рацематів із допомогою хіральної нерухомої фази дало можливість отримати енантіомери, оптична чистота яких більше 95%.

### Література

[1] <https://www.fda.gov>

[2] Пугач, І.О.; Гись, В.Ю.; Воловенко, О.Б.; Мілохов, Д.С.; Кеда, Т.Є. Хроматографічне розділення оптично активних сультамів тіадіазепінового ряду. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ): зб. тез доп., 2020, 41.*

## КОНЦЕНТРУВАННЯ І ВИЗНАЧЕННЯ КАРОТИНОЇДІВ У ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

*Чутковська Н.О.<sup>1</sup>, Макарова О.А.<sup>2</sup>, Ракс В.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [neliachut@gmail.com](mailto:neliachut@gmail.com)

<sup>2</sup> Державне підприємство «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерство охорони здоров'я України»  
03680, Київ, вул. Героїв Оборони, 6

Щодня людині необхідно споживати достатню кількість вітамінів з їжею, однак потрібно пам'ятати, що у багатьох овочах та фруктах до весни кількість вітамінів зменшується. Саме тому з'являється все більше вітамінізованих продуктів. Іноді, недоліком таких продуктів є внесення синтетичних вітамінів, які гірше засвоюються організмом ніж природні. Розроблені методи контролю вітамінізованих продуктів не досконалі і трудомікі, тому виникають труднощі при їх аналізі. Об'єктами дослідження є провітаміни А – альфа- та бета-каротини.

Метою дослідження є перевірка стійкості альфа- та бета-каротину; систематизація, розширення і розробка методики для ідентифікації та кількісного визначення каротиноїдів, а саме: альфа- та бета-каротину у різних матрицях; підбір умов первинної пробопідготовки та виявлення фальсифікації використання штучного бета-каротину у якості харчової добавки.

Кількісне визначення проводилося спектрофотометричним методом та високоефективною рідинною хроматографією з УФ-детектором. При проведенні дослідження враховували вибір елюенту, колонки та матриці. Оптимізована пробопідготовка дозволяє максимально вилучити аналіти з матриці, очистити від коекстрактивних речовин та зменшити час аналізу. Підібрані умови пробопідготовки та вимірювання методом ВЕРХ дають можливість розділяти альфа- і бета-каротини, що важливо для виявлення фальсифікації добавок у харчових продуктів.

Розроблена методика була випробувана при дослідженні таких харчових продуктів як дитячі молочні каші, яблучно-гарбузове пюре, напої та морква.

## ОДНОЧАСНЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АЗОРУБІНУ ТА ТАРТРАЗИНУ У СУМІШАХ

*Дмухайло А.В., Дубенська Л.О.*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
79000, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; [Andrii.Dmukhailo@lnu.edu.ua](mailto:Andrii.Dmukhailo@lnu.edu.ua)

Сьогодні велика кількість харчових продуктів, напоїв та лікарських засобів містить у своєму складі барвники, більшість з них є синтетичними. До найчастіше використовуваних належать азобарвники тартразин та азорубін. Попри широке використання цих барвників існує ряд публікацій про їх негативний вплив на організм людини. Азобарвники можуть відновлюватися в організмі людини до потенційно небезпечних токсичних амінів та азоксисполук, які провокують хвороби печінки та нирок, чинять канцерогенний вплив. Доведено, що вплив азобарвників може виявлятися поведінковими розладами, гіперактивністю і неможливістю сконцентрувати увагу, причому зі значними індивідуальними відмінностями у дітей [1-2].

Зважаючи на це вміст барвників чітко регламентують, так Директивою 94/36/ЕС встановлено МДР у напоях та харчових продуктах, значення якого коливається від 50 мг/л в безалкогольних ароматизованих напоях до 500 мг/кг у прикрасах, покриттях та соусах [3]. Під час використання сумішей СХБ сумарна доза барвників у продукті не повинна перевищувати концентрацію того барвника, який має менший МДР.

На жаль, виробники не завжди дотримуються відповідних вимог, тому існує потреба в постійному контролі вмісту барвників, а відповідно потрібні експресні, чутливі та прості методики їх визначення. Для цього завдання, якнайкраще підходить метод вольтамперометрії, який має задовільні метрологічні характеристики.

Тартразин та азорубін належать до групи азобарвників і містять у своєму складі електроактивну азогрупу (-N=N-), що робить їх придатним для вольтамперометричного визначення за струмом відновлення цієї групи [4].

Нами була досліджена електрохімічна поведінка тартразину та азорубіну на ртутному краплинному електроді та на твердому амальгамному електроді модифікованому ртутним меніском. Досліджено вплив рН середовища, швидкість розгортки напруги поляризації, час та потенціал акумуляції на струм відновлення барвників. На підставі цих досліджень було встановлено оптимальні умови їх відновлення.

Підібрано умови визначення як індивідуальних барвників, так і за сумісної наявності та розроблено методику їх визначення. Запропоновану методику було апробовано під час аналізу сумішей для приготування кисілю. Методика дає змогу визначити два барвники за сумісної наявності, пробопідготовка швидка та проста, а використання твердого амальгамного електрода дає змогу використовувати методику у проточних системах.

### Література

- [1] Amchova, P.; Kotolova, H.; Ruda-Kucerova, J. Health safety issues of synthetic food colorants. *Regul. Toxicol. Pharmacol*, **2015**, 73(3), 914–922.
- [2] Stochelski, M. A.; Arnold, L. E.; Galland, L. Mechanisms of behavioral, atopic, and other reactions to artificial food colors in children. *Nutr. Rev*, **2013**, 71, 268–281.
- [3] Directive (94/36/EC) on colours for use in foodstuffs. *Official Journal of the European Communities*, **10.09.1994**, 237, 13–29.
- [4] Gooding, J. J.; Compton, R. G.; Brennan, C. M.; Atherton, J. H. The mechanism of the electroreduction of some azo dyes. *Electroanalysis*, **1996**, 8, 519–523.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ(II) ПІСЛЯ ЙОГО МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ

*Дубовий В.П., Снігур Д.В., Чеботарьов О.М.*  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2; [alexch@ukr.net](mailto:alexch@ukr.net)

Купрум є одним із найважливіших елементів, який відіграє важливу роль у біологічних системах, проте підвищення вмісту Купруму(II) у воді та об'єктах навколишнього середовища може негативно впливати на здоров'я не тільки шкідливо для людей, але і для багатьох живих організмів. Збільшення вмісту сполук Купруму(II) в навколишньому середовищі відбувається за рахунок промислових та побутових відходів, демпінгу промислових стічних вод, тощо. Таким чином, необхідність контролю над вмістом сполук Купруму(II) в природних, біологічних і промислових об'єктах залишається важливим завданням аналітичної хімії. Оскільки, Купрум(II) в об'єктах довкілля, як правило, знаходиться в слідових кількостях, його кількісному визначенню мають передувати стадії концентрування та відділення від супутніх йонів макрооснови.

Серед методів концентрування особливої уваги заслуговує міцелярна екстракція, яка дозволяє поєднати простоту виконання, ефективність та екологічну безпечність. Однією з умов міцелярно-екстракційного концентрування є необхідність переведення Купруму(II) в електронейтральний гідрофобний комплекс. В якості комплекуючого реагенту запропоновано використовувати хлорид 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію.

Отже, метою даної роботи є оптимізація умов міцелярно-екстракційного вилучення у фазу неіоногенної ПАР комплексу Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та його подальше визначення методом спектрофотометрії.

Таким чином, в результаті даної роботи досліджено процес міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) в хімічно-індуковану міцелярну фазу Тритону X-100. Показано, що для ініціювання міцелярної екстракції можна використовувати натрієві солі *o*-, *m*- та *p*-толуїлової кислоти. Встановлено, що введення 0,0375 моль/л натрієвої солі *p*-толуїлової кислоти суттєво знижує температуру помутніння та призводить до утворення міцелярної фази вже за кімнатної температури. Встановлено оптимальні умови утворення міцелярної фази та вилучення комплексу купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію: 1,0 об.% тритону X-100, 0,0375 моль/л натрієвої солі *p*-толуїлової кислоти, рН 5,0 та  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л хелатуючого реагенту. Розшарування фаз відбувається при центрифугуванні при 2000 об. хв впродовж 5 хв. Для зменшення в'язкості міцелярної фази її необхідно розбавляти. При чому, збільшення діелектричної проникності органічного розчинника сприяє збільшенню величини молярного коефіцієнту світлопоглинання, а оптимальним є використання суміші (1:1) диметилформаміду та диметилсульфоксиду. Обчислені основні аналітичні характеристики методики: градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,12-0,9 мкг/мл, а межі виявлення та визначення відповідно складають 0,04 та 0,12 мкг/мл. Пропонований спосіб міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію з подальшим спектрофотометричним детектуванням апробовано при аналізі зразків водопровідної води. Правильність методики було перевірено методом «введено-знайдено», а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 4,6 %. Пропонована методика є простою, чутливою та екологічно безпечною.



## ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІКОТИНУ У ФОРМІ N-ОКСИДУ В ЗРАЗКАХ СЛИНИ ЛЮДИНИ

Душина О.М.<sup>1,2</sup>, Дубенська Л.О.<sup>1</sup>, Плотиця С.І.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6,79005 Львів

<sup>2</sup>ДНДКІ ветеринарних препаратів та кормових добавок,  
вул. Донецька, 11, 79000 Львів; [olha.dushna@lnu.edu.ua](mailto:olha.dushna@lnu.edu.ua)

Нікотин – природний алкалоїд піридинового ряду, який міститься в листі та стеблах тютюну та інших представників родини пасльонових, і, відповідно, в сигаретах, сигарах та в заправках до електронних сигарет. Нікотин потрапляє в організм людини через вживання тютюнових виробів, лікарських препаратів, а також через шкіру. Смертельною дозою для дорослої людини є 40–60 мг, а для дітей 10 мг. Тютюнопаління, вживання нікотину через паління тютюну у формі сигарет, широко визнане як провідна причина захворюваності і смертності. Під дією печінкових ферментів утворюються два основних метаболіти – котинін та N-оксид нікотину. Під дією ферменту *CYP2A6* нікотин метаболізує до котиніну, а під дією ферменту *FMO* (N-оксидуючий фермент) до N-оксиду нікотину. Встановлено, що в курця за 24 год виводиться сечею 1,39 мг котиніну та 0,56 мг N-оксиду нікотину [1].

В організмі людини N-оксид нікотину утворює декілька нітрозозаміщені сполуки канцерогенного типу, зокрема, N-нітрозонікотин є канцерогеном 1 типу і викликає утворення доброякісних та недоброякісних утворень ротової порожнини [2-3].

Раніше ми повідомляли про полярографічну методику визначення нікотину у формі його N-оксиду в спреї для ротової порожнини «Нікоретте» [4]. Наступним кроком нашого дослідження є апробація полярографічної методики визначення нікотину у формі його N-оксиду у біологічному матеріалі – слині людини.

На фоні слини людини N-оксид нікотину відновлюється на ртутному краплинному електроді з утворенням одного піку за потенціалу  $-0,8$  В. Лінійна залежність струму відновлення від концентрації N-оксиду нікотину зберігається в межах від  $1,0 \cdot 10^{-6}$  до  $2,8 \cdot 10^{-5}$  М з коефіцієнтом кореляції  $R$  0,99795. Рівняння градуувального графіка:

$$I = (0,051 \pm 0,006) + (1,42 \pm 0,04) \cdot 10^4 C.$$

Мінімальну кількість нікотину N-оксиду, яку можна виявити за такою методикою становить  $1,33 \cdot 10^{-6}$  М або 5,4 мкг на 1 мл слини. Межа визначення відповідно дорівнює  $4,06 \cdot 10^{-6}$  М або 16,4 мкг на 1 мл слини. Правильність визначення перевіряли методом «введено-знайдено»: вводили в пробу слини стандартний розчин нікотину, окиснювали нікотин до N-оксиду за методикою [4], і порівнювали отриманий експериментально результат з уведеною кількістю.

Для знайдених вмістів N-оксиду нікотину у зразках слини людини  $Z = \frac{C_{\text{уведено}}}{C_{\text{знайдено}}} \cdot 100 \%$

коливається від 98 до 108 %.

### Література

- [1] Hukkanen, J.; Jacob P.; Benowitz N. Metabolism and disposition kinetics of nicotine. *Pharmacol Rev*, **2005**, 57(1), 79–115.
- [2] Wu, Y.; Ji, H.; Fannin, N.; Bush, L. Formation of NNK from pseudo-oxynicotine (PON). *TSRC, Tob. Sci. Res. Conf.*, **2015**, 69, abstr. 81.
- [3] Stepanov, I.; Carmella, St.; Briggs, A.; Hertsgaard, L.; Lindgren, B.; Hatsukami, D.; Hecht, St. Presence of the Carcinogen N'-Nitrosornicotine in the Urine of Some Users of Oral Nicotine Replacement Therapy Products. *Cancer Res*, **2009**, 69(21), 8236–8240.
- [4] Dushna, O.; Dubenska L. Polarographic determination of nicotine, in the form of N-oxide, in spray «NICORETTE». *CCP-2021*, **2021**, 14.



## СИНИЙ рН-ЧУТЛИВИЙ ЛЮМІНОФОР НА ОСНОВІ НАНОТОЧОК

*Діюк Н.В., Задерко О.М., Лісняк В.В., Кеда Т.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [nvdiyuk@gmail.com](mailto:nvdiyuk@gmail.com)

Вуглецеві наноточки – наноматеріали, що зайняли свою нішу серед вже відомих матеріалів, і є перспективними для застосування у каталізі, оптиці, сенсорних системах, а також, завдяки поєднанню люмінесцентних властивостей, фотостабільності та низької токсичності, у медицині. Беззаперечною перевагою вуглецевих наноточок є дешевизна та розповсюдженість вихідної сировини для їх синтезу. В літературі найбільш широко викорстовується гідротермальний синтез, що полягає в нагріванні розчину органічних кислот в автоклаві впродовж 4-8 годин, або ж метод окиснення вихідної твердої сировини кислотами-окисниками, який заснований на окисненні порошку органічної кислоти сумішами нітратної та сульфатної кислот. Такі методи є трудомісними та потребують спеціального обладнання (гідротермальний метод), або вимагають використання додаткових реактивів (метод окиснення).

Метою даної роботи було вивчення хіміко-аналітичних характеристик вуглецевих наноточок, синтезованих з цитратної кислоти, (ВНТЦ) методами молекулярної спектроскопії.

Зразки ВНТЦ були синтезовані при нагріванні суміші лимонної кислоти та сечовини у кварцовому реакторі при 135°C. Після нетривалої витримки при 135°C, розплавлену суміш нагрівали до 165°C і витримували до завершення процесів формування ВНТЦ. Одержану суміш розчиняли в ізопропіловому спирті та підкисляли розчином хлоридної кислоти. Осад ВНТЦ, що утворюється в кислому середовищі, відфільтровували та висушували на повітрі при температурі 120°C. Продуктом синтезу був порошок чорного кольору. Отримані зразки ВНТЦ було досліджено методами термогравіметрії, ІЧ, ЯМР та Раман спектроскопії.

Встановлено, що отримані водні розчини наночастинок з їх вмістом 0,03 %мас. є стабільними впродовж тривалого терміну зберігання (більше 1 року). У спектрах поглинання розчинів отриманих ВНТЦ наявна смуга у діапазоні 300 – 400 нм, що зумовлює жовтий колір розчинів. Показано, що розчини ВНТЦ характеризуються інтенсивною синьою люмінесценцією. На основі спектральних даних розраховано квантовий вихід ВНТЦ, що становить 26%. Досліджено вплив індиферентного електроліту, лугу та кислоти і показано, що збільшення кислотності середовища впливає на аналітичний сигнал. При зменшенні рН розчину від 7 до 2 відбувається гасіння люмінесценції. Варто зазначити, що такий процес є оборотним, що вказує на вплив функціональних груп ВНТЦ на їх властивості. З використанням методу молекулярної емісії також вивчили вплив на люмінесценцію розробленого люмінофору розчину Кребса, за допомогою якого моделювали електролітичний склад крові. Показано, що складна матриця суттєво не впливає на люмінесценцію, і ВНТЦ зберігають як люмінофори чутливість до зміни рН у широкому інтервалі кислотності розчину.

Отже, проведені дослідження вказують на перспективність використання синього рН-чутливого люмінофору на основі ВНТЦ для скринінгу кислотності біологічних рідин.

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 1-(5-БЕНЗИЛТІАЗОЛ-2-ІЛ)АЗОНАФТАЛЕН-2-ОЛУ ТА ЇХНІХ КОМПЛЕКСІВ З ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ

*Федюшин О.С.<sup>1,2</sup>, Тимошук О.С.<sup>1</sup>, Базель Я.Р.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6

<sup>2</sup> Кошицький університет імені Павла Йозефа Шафаріка,  
04180, Кошице, вул. Шробарова, 2; [orest.fedyshyn@lnu.edu.ua](mailto:orest.fedyshyn@lnu.edu.ua)

Висока чутливість у поєднанні з експресністю та простотою аналізу, відносно невисокою вартістю обладнання, його обслуговування, а також витратних матеріалів, обумовлюють широке використання люмінесцентної спектроскопії для хімічних досліджень, об'єктів довкілля. Люмінесцентні реагенти (зонди) і сенсори є не лише потужним засобом для виявлення і визначення аналітів у різноманітних середовищах, а й унікальними інструментами для дослідження хімічних процесів. Пошук нових люмінофорів і дослідження їхніх спектральних і хіміко-аналітичних властивостей з метою розробки нових методик аналізу різноманітних об'єктів є актуальним завданням.

Тіазолілазо-барвники - це група органічних сполук, яка знайшла численні застосування у промисловості та повсякденному житті людей. 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-ол відомий як реагент для спектрофотометричного та сорбційно-спектроскопічного визначення іонів металів, зокрема Pd(II), Hg(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Ni(II) [1].

Для 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-ол характерна флуоресценція, викликана внутрішньомолекулярним перенесенням протону у збудженому стані (ESIPT). При довжині хвилі збудження 275 зареєстровано флуоресценцію, найбільшу при рН 4, яка досягає максимального значення при  $\lambda$  збудження 302 нм. Смуга поглинання щоразу зсувається у область більших довжин хвиль при збільшенні  $\lambda$  збудження, але при 350 нм флуоресценції не зафіксовано.

Провівши аналогічні дослідження з 3-нітро-, 4-метил-, та 4-метокси похідними 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу було встановлено, що для 3-нітро- та 4-метокси похідних спостерігається максимум при 350 нм а також з'являється додатковий максимум при 310 нм, в той час, як для 4 метил похідного не спостерігається жодного максимуму. Встановлено залежність флуоресценції похідних від концентрації. Досліджено можливість люмінесцентного визначення іонів перехідних металів за допомогою похідних 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу

### Література

[1] Тупис, А.М. Спектрофотометрія сполук 1-(5-бензилтіазол-2-іл)азонафтаден-2-олу з іонами перехідних металів та застосування їх в аналізі: *Автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.02 / ДВНЗ «Ужг. нац. ун-т», Ужгород, 2017.*

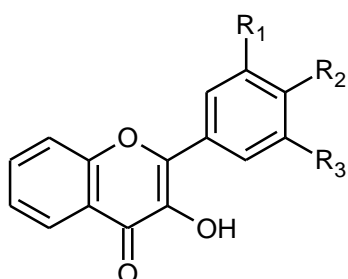
## ФЛУОРЕСЦЕНТНІ ЗОНДИ КАТІОННОЇ ПРИРОДИ НА ОСНОВІ СТРУКТУРНО МОДИФІКОВАНИХ 3-ГІДРОКСИФЛАВОНІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АТФ

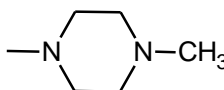
Герман Т.О., Новодворська Т.А., Линник Р.П., Пивоваренко В.Г.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [hermantetiana@gmail.com](mailto:hermantetiana@gmail.com)

Аденозин 5'-трифосфат (АТФ) – важлива багатofункціональна складова усіх організмів. Ця сполука необхідна для синтезу нуклеїнових кислот, бере участь в регулюванні багатьох біохімічних процесів і забезпеченні енергетичного балансу організму. Вміст АТФ у клітинах, залежно від їх типу, коливається в межах від 1 до 10 ммоль/л і відіграє роль індикатора та регулятора багатьох фізіологічних процесів. Наявність недеструктивних і високочутливих методик визначення АТФ важлива не лише з огляду на необхідність надійного контролю динаміки та просторового розподілу АТФ *in vivo*, а й для забезпечення можливості дослідження біохімічних процесів за участю АТФ. Флуоресцентний метод, зокрема з використанням зондів на основі 3-гідроксифлавонів (3-ГФ), займає особливе місце серед інших методів визначення АТФ. Перспективність 3-ГФ як флуоресцентних зондів визначається їх низькою токсичністю, здатністю до двосмугової емісії, високою фотостабільністю, чутливістю до фізико-хімічних параметрів оточення.

Метою роботи було дослідження сенсорних властивостей щодо АТФ трьох флуоресцентних зондів на основі 3-ГФ, що містять у бічному ароматичному ядрі замісники катіонної природи, вивчення впливу розташування катіонного центру відносно планарної частини зонду та їх ліпофільності на ефективність детектування АТФ.



| R <sub>1</sub>                                    | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub>                                    |            |
|---|--|---|------------|
| CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | ОН   | CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | <b>Ф-1</b> |
| Н   | N(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -<br>-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Н   | <b>Ф-2</b> |
| Н   |      | Н   | <b>Ф-3</b> |

Вивчено протолітичні властивості досліджуваних сполук методами спектрофотометрії та флуоресцентної спектроскопії. Для кожної з них встановлено існування кількох протолітичних форм. Досліджено зміни в спектрах збудження та флуоресценції зондів за різних концентрацій АТФ, сумішей АТФ та аденозинмонофосфату, а також при взаємодії з АТФ залежно від рН. Для всіх сполук в присутності АТФ спостерігався гіперхромний ефект та батохромний зсув максимуму смуги у спектрах збудження. Так, за умови 25-кратного надлишку АТФ восьми- і дев'ятикратне зростання інтенсивності флуоресценції спостерігалось для сполук **Ф-1** і **Ф-3** при рН 7,8 і 7,2 відповідно. Сполука **Ф-2** характеризувалась значно меншим гіперхромним ефектом у присутності АТФ. Вивчено вплив аденозин 5'-монофосфату та аденозин 5'-дифосфату на флуоресцентні властивості сполук **Ф-1–Ф-3** та їх асоціатів з АТФ. Отримані результати свідчать про перспективність застосування досліджених флуоресцентних зондів для селективного визначення АТФ.

# РОЗРОБКА ЧУТЛИВОГО ЕЛЕМЕНТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ФЕРМЕНТАТИВНОГО БІОСЕНСОРА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ГІДРОГЕНУ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ТОЛЕРАНТНОЇ ДО КИСНЮ ГІДРОГЕНАЗИ

*Курпель Т.В.<sup>1</sup>, Мазуренко Є.О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [tanya.kyrpel@gmail.com](mailto:tanya.kyrpel@gmail.com)

<sup>2</sup>ВІР, CNRS, 13402, Marseille (France), Chemin Joseph Aiguier, 31

На сьогодні воднева енергетика стрімко набирає популярність у всьому світі. Водень – один із найбільш поширених елементів на Землі - має невичерпні запаси, найбільшу енергоємність, а єдиним продуктом його окиснення є вода. «Зелений водень», який отримують із застосуванням альтернативних джерел енергії шляхом електролізу води, є повністю екологічно чистим продуктом. В атмосфері водень знаходиться у кількості 0.6 ppm на рівні землі, тому є необхідність у його виробництві. Проте виникають проблеми зберігання та транспортування газу, адже водень є вибухо- та пожежонебезпечним при змішуванні його з повітрям у кількості 4-75%. Отже, потрібен надійний портативний прилад для вловлювання витоків газу із резервуарів, в яких він зберігається. Недоліками комерційно доступних H<sub>2</sub>-сенсорів є те, що вони містять у своєму складі благородні метали, зокрема Pd та Pt та часто працюють при підвищених температурах, що призводить до великого енергоспоживання.

Метою роботи була розробка чутливого елемента електрохімічного ферментативного біосенсора для визначення гідрогену із використанням толерантної до кисню гідрогенази. Було використано мембранну [NiFe] Гідрогеназу I із гіпертермофільної бактерії *Aquifex aeolicus*, яка демонструє унікальні властивості: підвищену термостабільність та стійкість до дії кисню та CO. Гідрогеназа I також проявляє здатність до прямого перенесення електронів на поверхню електроду, що робить можливим розробку біосенсора третього покоління.

Чутливий шар біосенсора отримували шляхом фізичної адсорбції Гідрогенази на поверхні робочого електроду. Для підвищення аналітичного сигналу було проведено модифікацію поверхні з використанням багатошарових карбонових нанотрубок (БШКНТ) з NH<sub>2</sub>-групами на поверхні, що дозволило збільшити каталітичний струм окиснення більше ніж у 80 разів, у порівнянні з немодифікованим електродом, за оптимальних умов. Розчин БШКНТ було охарактеризовано з використанням методів спектроскопії, динамічного світлорозсіювання та скануючої електронної мікроскопії.

Було оптимізовано концентрацію Гідрогенази, час адсорбції та об'єм БШКНТ для модифікації поверхні. Визначення проводили у 100 мМ калій фосфатному буферному розчині з рН = 7.0 при кімнатній температурі. Було досліджено вплив температури, рН та прикладеного потенціалу на характеристики чутливого елемента біосенсора, також було досліджено стабільність його роботи методами циклічної вольтамперометрії та хроноамперометрії. Встановлено, що біосенсор може працювати в широкому діапазоні температур та рН, що є нехарактерним при використанні більшості інших ферментів; стабільність в свою чергу значно залежить від обраного методу детектування та від прикладеного потенціалу у випадку хроноамперометричного визначення. Були побудовані калібрувальні графіки, які показали лінійність відгуку у діапазоні 2,5-10% H<sub>2</sub> у випадку використання стаціонарного електроду та 0.5-2.5% H<sub>2</sub> у випадку використання дискового електроду, що обертається. Межі кількісного визначення знаходяться на рівні 2.5% H<sub>2</sub> у першому та 0.5% H<sub>2</sub> у другому випадках.

Можливість детектування витоків водню у кількості, меншій за поріг вибухонебезпечності (4%), робить запропонований біосенсор перспективним для промислового використання задля попередження аварійних ситуацій. Серед інших його переваг – можливість мініатюризації, простота та низька вартість виробництва.

## FLUORESCENT DETERMINATION OF HYDROPHOBIC CATIONIC SUBSTANCES USING THE Al (III) – LUMOGALION COMPLEX IN TRITON X-100 SOLUTION

*Klovak V., Lelyushok S., Kulichenko S.*

Taras Shevchenko National University of Kyiv  
01601, Kyiv, Volodymirska St. 64/13; [vikaklovak@ukr.net](mailto:vikaklovak@ukr.net)

The complexation of metals with organic reagents in surfactant micelles often leads to an increase in the fluorescence intensity and a shift in the maximum wavelengths in the emission spectra. This effect is explained by the change of hydration of reagents and their chelates from hydrophilic to mainly hydrophobic under the action of surfactants. The determination of cationic surfactants and disinfectants in pharmaceuticals is of considerable practical interest. The complexity of the known methods does not allow to quickly controlling the content of cationic surfactants in places of their local application.

The work aimed was to study the possibility of determining hydrophobic cationic substances using a fluorescent metal – reagent complex. Lumagalion was chosen as the organic analytical reagent for the work. It is known that this dye forms the complex with the aluminum ion ( $Al^{3+}$ ), which is characterized by intense fluorescence. The intrinsic fluorescence of lumagalion is insignificant. Cetylpyridinium chloride (CPC) was used as the model cationic substance. Triton X-100 (TX-100) was used as the nonionic surfactant.

The influence of the cationic and nonionic surfactant concentrations, as well as their mixtures, on the Al (III) – lumagalion system by fluorescence, spectrophotometric, and colorimetric methods has been studied. Detection of the colorimetric signal was performed using a smartphone camera using a white photobox, followed by quantitative assessment of the intensity of R-, G-, B-channels. It was found that the fluorescence quenching in the  $5.0 \cdot 10^{-7}$ - $5.0 \cdot 10^{-5}$  M range of the cationic surfactant concentration is observed in the interaction of CPC with the Al (III) – lumagalion complex. Similar effects of emission quenching of the Al (III) – lumagalion – CPC system are observed in the TX-100 premicellar medium. It is known that solubilization of the chelate in surfactant micelles can increase the intensity of the fluorescence signal. Thus, the increase in the fluorescence intensity of the Al (III) – lumagalion – CPC solution at  $C_{CPC} > 1.0 \cdot 10^{-6}$  M was registered in the study of the effect of the TX-100 micellar solution on the metal – reagent – cationic surfactant system. The accuracy and precision of the fluorescence determination of CPC in the  $5.0 \cdot 10^{-7}$ - $5.0 \cdot 10^{-6}$  M concentration range with the Al (III) – lumagalion complex in the absence and the presence of TX-100 was checked by the «introduced-found» method. The fluorescent determination of CPC in the TX-100 micellar medium is characterized by the best metrological characteristics. Similar studies were also performed in the spectrophotometric and colorimetric detection of the cationic surfactant with the Al (III) – lumagalion complex. It is established that the determination of CPC in the Al (III) – lumagalion system by the spectrophotometric method is characterized by a worse sensitivity of the cationic surfactant determination in comparison with the fluorescent method. Colorimetry has proven to be a competitive method for detecting substances of cationic nature with the Al (III) – lumagalion complex in the absence and the presence of TX-100.

Thus, the obtained results make it possible to construct the analytical system for detecting hydrophobic cationic substances using the Al (III) – lumagalion system, stabilized by the nonionic surfactant, by fluorescent and colorimetric methods.



# ВІДНОВЛЕННЯ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ЗА ДОПОМОГОЮ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Коробейник М.О., Кобилінська Н.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [mkorobeinyk2015@gmail.com](mailto:mkorobeinyk2015@gmail.com)

Визначення слідових кількостей важких металів має особливе значення в охороні довкілля, оскільки при потраплянні важких металів у природні водойми, вони акумулюються у живих організмах та чинять негативний вплив в даній біологічній системі. Твердофазне концентрування сьогодні є одним з основних методів пробопідготовки, який дозволяє підвищити селективність і надійність методу, знизити межі виявлення аналітів, в тому числі й важких металів. Як адсорбенти для концентрування іонів металів з розчинів застосовуються різні неорганічні і полімерні матеріали. Основним недоліком зазначених адсорбентів є їх неселективність при вилученні цільових аналітів.

В даній роботі, для підвищення ефективності визначення та вилучення іонів важких металів з водних розчинів запропоновано використання орґано-кремнеземних матеріалів, адсорбційні властивості яких можна варіювати шляхом зміни складу закріплених на поверхні носія функціональних груп різної природи. Отримали і вивчили адсорбційні властивості щодо ряду металів, адсорбенти на основі мезопористого кремнезему типу SBA-15, з ковалентно іммобілізованими на його поверхні N,N-етилендіамінтриацетатними групами (SBA-ED3A), який є аналогом ЕДТА, а також поліфункціональні матеріали, що містять гетероциклічний амін та фосфонові групи (SBA-ED3A-Phen та SBA-ED3A-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>). На відміну від відомих адсорбентів подібного типу, наявність на поверхні фрагментів комплексу може дозволити проводити групове концентрування більшості важких металів, а оборотність реакції комплексоутворення та різниця в константах стійкості ЕДТА з різними йонами металів дає змогу проводити їх контрольоване елюювання простою зміною кислотності розчину елюенту. Одержані матеріали охарактеризовані методами рентгенофазового аналізу, сканувальної та просвічувальної електронної мікроскопії, термогравіметричного аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

За даними термогравіметричного аналізу концентрація функціональних груп на поверхні мезопористих адсорбентів SBA-ED3A, SBA-ED3A-Phen та SBA-ED3A-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> становить 0.92 ммоль/г, 0.52-0.55 ммоль/г та 0.62-0.75 ммоль/г, відповідно. Вивчено ізотерми сорбції ряду металів на SBA-ED3A та SBA-ED3A-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> зразках при рН = 2,5 та 4,5, які вказують на хімічний характер процесів адсорбції металів за рахунок їх комплексоутворення з функціональними групами. Досліджено умови сорбційного концентрування іонів Fe(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II) і Cd(II) з водних розчинів і їх десорбції. Показано, що всі вивчені метали (крім Pb(II)) кількісно вилучаються за допомогою SBA-ED3A з слабкокислих водних розчинів і повністю десорбуються розчином 1.0 М HNO<sub>3</sub>. Найбільшу спорідненість до іонів Fe(III) досягнуто SBA-ED3A-Phen зразком в вузькому інтервалі рН (1.6-2.1).

При порівнянні адсорбційних властивостей SBA-ED3A та SBA-ED3A-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> щодо іонів металів відзначено ряд відмінностей і подібностей. Так, адсорбенти, що містили лише ЕДТА групи проявляли більшу спорідненість до іонів Fe(III), а також до іонів Cu(II). Йони Pb(II) гірше вилучались SBA-ED3A, тоді як SBA-ED3A-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> кількісно адсорбував ці йони, як і Cu(II) і Cd(II) йони. Спорідненість отриманого SBA-ED3A-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> до іонів важких металів зменшується в ряду: Fe(III) > Cu(II) > Ni(II) > Pb(II) ~ Cd(II). Вивчено вплив на повноту вилучення цільових іонів металів у присутності 10-кратних кількостей іонів Ca(II). Показано, що в умовах проведення експерименту не зафіксовано зниження ступеня вилучення токсичних металів.

## ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОХІДНОЇ 4-ІМІНО-4Н-ХІНОЛІЗИНУ В ГНУЧКІЙ ПЛІВЦІ

*Козенко В.І., Макеєв А.М., Мілохов Д.С., Кеда Т.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [kozenkovladislav@gmail.com](mailto:kozenkovladislav@gmail.com)

Люмінесцентні плівкові сенсори (ЛПС) завдяки автоматизації й простоті апаратурного оформлення дають можливість проведення експрес-аналізу, зокрема *in vivo* та *online*, що робить їх незамінними у сучасній діагностичній практиці, при оцінці забруднення навколишнього середовища тощо. Відомі приклади використання ЛПС для визначення біометалів (Cu(II), Fe(III)), газів-забруднювачів повітря (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) та біологічно активних речовин (нікотин).

Для використання в практиці аналізу ЛПС повинні відповідати низці вимог, зокрема характеризуватись високим квантовим виходом та фотохімічною стабільністю, швидко змінювати сигнал залежно від вмісту цільового компоненту, бути достатньо тонкими, й водночас міцними й гнучкими. Таким вимогам відповідають ацидиметричні люмінесцентні плівкові зонди на основі гідрофільних полімерних матриць, модифікованих конденсованими імінопіридинами [1]. Розширення асортименту та розробка ЛПС, придатних для аналізу різноманітних об'єктів є актуальним завданням. Раніше показано, що похідні 4-іміно-4Н-хінолізину є люмінофорами з високими квантовими виходами, придатні для люмінесцентного контролю рН у слабкокислих водно-органічних середовищах [2]. Серед вивчених сполук похідна 4-іміно-4Н-хінолізину з бензотіазольним замісником показала кращі люмінесцентні характеристики у розчині.

Метою даної роботи був дизайн та дослідження властивостей гідрофільної полімерної плівки, модифікованої похідною 4-іміно-4Н-хінолізину з бензотіазольним замісником.

З використанням розроблених раніше підходів було синтезовано люмінесцентно активну плівку, що реагує на зміну кислотності водних розчинів. Оптимізовано склад полімерної суміші та модифікатору для забезпечення найкращих механічних та люмінесцентних властивостей плівки. Показано, що інтенсивність люмінесценції розробленого плівкового зонду пропорційна зміні кислотності водного розчину у слабкокислому середовищі. Результати визначення характеризуються задовільною прецезійністю та правильністю, що контролювалась з використанням методу рН-потенціометрії.

Отже, розроблена модифікована похідною 4-іміно-4Н-хінолізину гнучка плівка має перспективу застосування в практиці аналізу.

### Література

[1] Sveshnikov, A.S.; Makeiev, A.M.; Shemehen, R.V. et al. Fluorescent polymer based films with fused iminopyridine derivatives for acidity determination. *Kyiv-Toulouse: IXth Intern. Chemistry conf. "Kyiv-Toulouse" dedicated 100th anniversary of Fedir Babichev: Materials of reports a. performances*, Kyiv, **2017**, 258.

[2] Борисова, М.О.; Макеєв, А.М.; Кеда, Т.Є.; Хиля, О.В.; Запорожець, О.А. Флюоресцентні рН-зонди на основі похідних 4-іміно-4Н-хінолізину. *XX Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*, Київ, **2019**, 13.



# ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ НА ПОВЕРХНІ ДРУКОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

*Луньо А.В., Тананайко О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Льва Толстого 12; e-mail: [lunonastja@gmail.com](mailto:lunonastja@gmail.com)

Альгінати є похідними альгінових кислот що, в свою чергу, є полісахаридами, молекули яких побудовані із залишків уронових кислот. Результати фізико-хімічних методів структурного аналізу показують, що молекули альгінової кислоти лінійні і містять залишки двох гексуроновоїх кислот,  $\beta$ -D-маннууронової і  $\alpha$ -L-гулууронової, що знаходяться в піранозній формі і пов'язаних 1-4 зв'язками. Розмір і взаємне розташування окремих блоків мономерних ланок мають вирішальний вплив на властивості альгінових кислот і їх солей - альгінатів. При цьому в гулууроновоїх блоках створюються просторові умови для міцного зв'язування двовалентних катіонів металів. Більш того, координація з такими катіонами призводить до кооперативного зв'язування один з одним різних молекул полімеру, наслідком чого є утворення іотропних гелів. Такі гелі наразі є перспективними матрицями для закріплення біомолекул і клітин. Актуальним залишається питання електропровідних та окисно-відновних властивостей гелів на основі альгінату для їх подальшого застосування у біосенсоріці.

Метою роботи було дослідження електрохімічних характеристик альгінату натрію та гідрогелів, одержаних на його основі, та їх подальше використання для іммобілізації пероксидази хрому. Гідрогелі на основі альгінату натрію отримували за стандартною методикою. Розрахована кількість порошку альгінату натрію вносилося в розчин фосфатного буферу рН7, суміш перемішувалась протягом 30 хв до утворення гелю, отриманий гідрогель зберігався при кімнатній температурі протягом 1-2 днів.

Окисно-відновні та електропровідні характеристики альгінату натрію та його гідрогелю досліджувалися методом циклічної вольтамперометрії. Як індикаторну систему обрано 1,0 ммоль/л розчин  $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$  у молярному співвідношенні 1:1. Для проведення вимірювань використовували триелектродну електрохімічну комірку, що складалася з робочого друкованого планарного вуглецевого електроду діаметром 5 мм, нанесеного на полімерну підложку методом трафаретного друку, вуглецевого допоміжного електроду і срібного псевдо електроду порівняння.

Доведено, що розчин альгінату та його гелі мають електропровідні властивості аналогічні водному розчину дослідженої індикаторної системи. На вольтамперограмі розчину фері-, фероціаніду спостерігаються піки окиснення – відновлення при потенціалах -0,528 та -0,553 В відповідно, що можна віднести до редокс пари Fe(III)/Fe(II).

Струм окиснення-відновлення індикаторної системи був удвічі більший в розчині та гелі альгінату, отриманих з очищеного препарату (кількість домішок не перевищувала 1% мас.), порівняно з альгінатом натрію, що містив до 5% мас. домішок. Площа електроактивної поверхні електроду за відсутності та у присутності гелю альгінату натрію практично не змінювалася і становила  $1,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$ .

Отримані градувальні графіки для визначення гідроген пероксиду в розчині та у гідрогелі альгінату натрію. Для обох досліджених систем лінійність градувального графіка спостерігалась в діапазоні  $(1,0 - 7,0) \cdot 10^{-4}$  моль/л. У гелі альгінату був ведений фермент пероксидаза. Методом циклічної вольтамперометрії досліджено відносну каталітичну активність пероксидази у гелі альгінату натрію, що становила 0,01 катал. Порівняно з водним розчином активність ферменту у гелі знизилася удвічі. Вольтамперометричним методом доведено, що гелі альгінату натрію є перспективною матрицею для модифікування поверхні планарних електродів і закріплення у ньому ферментів.

## ПРОТИЗАПАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕКСТРАКТУ З БІОТЕХНОЛОГІЧНОЇ СИРОВИНИ *ARTEMISIA TILESII*

*Лісовий В.М.<sup>1</sup>, Бессарабов В.І.<sup>1</sup>, Кузьміна Г.І.<sup>1</sup>, Матвеева Н.А.<sup>2</sup>,  
Харитоненко Г.І.<sup>1</sup>, Пащенко І.О.<sup>1</sup>, Савченко К.І.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет технологій та дизайну  
01011, Київ, вул. Немировича-Данченка, 2; [v.lisovyi@kyivpharma.eu](mailto:v.lisovyi@kyivpharma.eu)

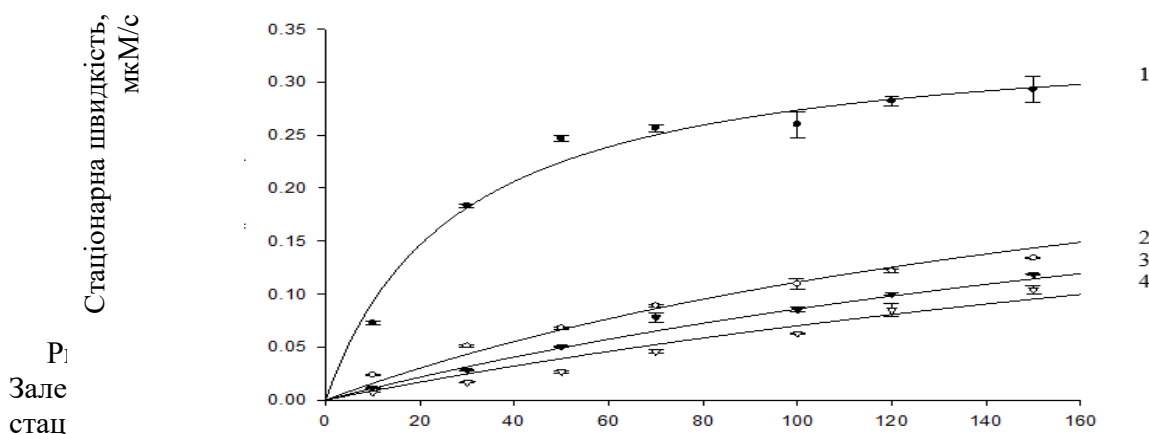
<sup>2</sup>Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАН України  
03143, Київ, вул. Академіка Заболотного, 148; [joyna@ukr.net](mailto:joyna@ukr.net)

Рослини, які ростуть в екстремальних кліматичних умовах, є потенційним джерелом біологічно активних речовин. *Artemisia tilesii* є поширеною рослиною за полярним колом але є практично недослідженою, що робить її потенційним кандидатом на використання у фармацевтичній галузі [1].

В даній роботі представлено експериментальні дані впливу етанольного екстракту *Artemisia tilesii* на активність 15-ліпоксигенази в реакції ферментативного окислення лінолевої кислоти.

Дослідження проводили з використанням спектрофотометричного методу, фіксуючи збільшення ступеня поглинання реакційної суміші з часом при довжині хвилі 235 нм. Така довжина хвилі відповідає максимальному поглинанню спряженого дієнового хромофора в молекулі гідропероксиду лінолевої кислоти [2].

Отримані дані представлено на рисунку для концентрацій 25 мкМ, 50 мкМ та 100 мкМ екстракту *Artemisia tilesii*, відповідно.



швидкості перетворення субстрату 15-ліпоксигеназою в залежності від концентрацій субстрату без інгібітора (крива 1) та в присутності екстракту *Artemisia tilesii* в концентраціях 25 мкМ (крива 2), 50 мкМ (крива 3), 100 мкМ (крива 4).

Проведені дослідження свідчать, що екстракт *Artemisia tilesii* є ефективним інгібітором 15-ліпоксигенази за змішаним (частковим) механізмом інгібування. Отримані результати дозволяють стверджувати, що екстракт *Artemisia tilesii* може потенційно використовуватись в якості АФІ лікарських засобів протизапальної дії, оскільки має високу ефективність як інгібітор 15-ліпоксигенази.

### Література

[1] Matvieieva, N.A.; Shakhovsky, A.M.; Belokurova, V.B.; Drobot K.O. *Artemisia tilesii* Ledeb hairy roots establishment using *Agrobacterium rhizogenes*-mediated transformation. *Prep. Biochem. Biotechnol.*, **2016**, 46(4), 342–345.

[2] Харитоненко, Г.І.; Скатерна, Т.Д.; Мельник, А.К. та ін. Взаємодія 5-ліпоксигенази з алостеричним ефектором – додецилсульфатом натрію. *Укр. біохім. журн.* **2008**, 3, 31–39.

## ЗАСТОСУВАННЯ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В СИСТЕМІ ЛЮМІНОЛ – КОБАЛЬТ (II) – КИСЕНЬ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДЕЯКИХ НЕОРГАНІЧНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ АНІОНІВ

*Мазна Ю.І., Зуй О.В.*

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України  
03142, Київ, бульвар Вернадського, 42; [yulya90mazznaya@gmail.com](mailto:yulya90mazznaya@gmail.com)

Хемілюмінесцентні (ХЛ) методи аналізу відзначаються високою чутливістю. Серед перехідних металів Co(II) є одним з найефективніших каталізаторів ХЛ реакцій люмінолу ( $H_2L$ ). Разом з тим Co(II) має властивість утворювати комплекси з рядом органічних та неорганічних лігандів. Хемілюмінесценція в системі  $H_2L - Co(II) - O_2$  є спалахоподібною і триває  $\sim 20$  с. Оптимальне рН ХЛ реакції 12,5.

В оптимальних умовах реакції з'ясовано вплив  $CN^-$ ,  $SCN^-$  та ряду інших аніонів-комплексоутворювачів (амінів, амінокислот, оксикислот та ін.) на інтенсивність хемілюмінесценції в системі  $H_2L - Co(II) - O_2$ . Їх вибір обумовлений тим, що деякі з них, наприклад, оксихінолін, триетаноламін є активаторами Co(II) в ХЛ реакціях з  $H_2O_2$ ; інші (етилендіамін) утворюють з Co(II) комплекси, в яких під дією  $O_2$  повітря швидко проходить окиснення  $Co(II) \rightarrow Co(III)$ ; відомі також сполуки, що здатні стабілізувати Co(II) у лужному середовищі в присутності  $O_2$  (гліцин, глютамінова, оксалатна та цитратна кислоти).

Встановлено, що етилендіамін, гліцин, диметилгліоксим, о-фенантролін, діетилентриамін, триетаноламін, ЕДТА,  $NH_4OH$  інгібують ХЛ реакцію. Цитратна та глютамінова кислоти, навпаки, підвищують інтенсивність хемілюмінесценції в 2-3 рази, при цьому тривалість світіння не змінюється. Незважаючи на те, що гліцин та глютамінова кислота стабілізують Co(II) у лужних розчинах в присутності  $O_2$ , в ХЛ системі гліцин є інгібітором, а глютамінова кислота – активатором світіння кобальту. Жоден з випробуваних комплексоутворювачів не дає можливості отримати тривале світіння в реакції  $H_2L - Co(II) - O_2$ .

З'ясовано вплив  $CN^-$  та  $SCN^-$  -іонів на інтенсивність хемілюмінесценції та встановлено, що  $SCN^-$  -іони не впливають на ХЛ реакцію до концентрації 1,0 мМ, а при дії  $CN^-$  -іонів спостерігається інгібіторний ефект. Проте повне інгібування реакції ціанідами відбувається лише при їх 100-кратному надлишку по відношенню до Co(II). Незважаючи на те, що ціанідний комплекс Co(II) є термодинамічно стійким (рК = 19), його утворення у водному розчині за низьких концентрацій компонентів відбувається повільно. Межа виявлення  $CN^-$  -іонів становить 0,03 мг/л.

Цитратна кислота – трьохосновна карбонова оксикислота, що має в своєму складі три карбоксильні групи. Глютамінова кислота – аліфатична двоосновна амінокислота, вона має в своїй структурі дві карбоксильні та одну аміногрупу. Аніони обох кислот здатні утворювати комплексні сполуки з Co(II).

Радикали  $OH^\bullet$  та інші радикальні форми відіграють важливу роль в ланцюгових ХЛ процесах, які включають окиснення аніону люмінолу до семихінон-радикалу за допомогою  $OH^\bullet$ , окиснення семихінон-радикалу киснем з утворенням діазахінону та супероксидного аніон-радикалу, окиснення супероксидом семихінон-радикалу до пероксиду люмінолу, який далі розкладається до амінофталату з випромінюванням світла.

Відомо, що у водних розчинах іон Co(II) гідратований:  $Co(H_2O)_6^{2+}$ . Аніони цитрату і глютамату утворюють комплексні сполуки з Co(II), заміщуючи воду гідратної оболонки іона кобальту. Можна припустити, що комплекси Co(II) – цитрат та Co(II) – глютамат реагують з розчиненим  $O_2$  в лужному середовищі швидше, ніж сам Co(II), продукуючи більше гідроксильних радикалів для первинного окиснення  $H_2L$  і посилюючи таким чином ХЛ сигнал.

Ефект підвищення інтенсивності хемілюмінесценції в системі  $H_2L - Co(II) - O_2$  використано для високочутливого ХЛ визначення цитрату та глютамату.

## ANALYTICAL METHOD OF PICROCROCIN ISOLATION FROM SAFFRON

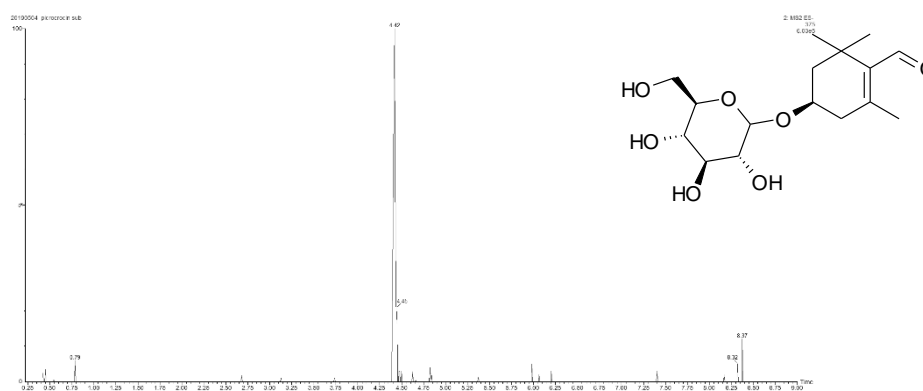
*Mykhailenko O.O.<sup>1</sup>, Ivanauskas L.<sup>2</sup>, Georgiyants V.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Department of Pharmaceutical Chemistry, National University of Pharmacy of Ministry of Health of Ukraine, 4, Valentynivska str., 61168, Kharkiv, Ukraine; e-mail [Mykhailenko.farm@gmail.com](mailto:Mykhailenko.farm@gmail.com)

<sup>2</sup> Department of Analytical and Toxicological Chemistry, Lithuanian University of Health Sciences, A. Mickevičiaus g. 9, LT 44307 Kaunas, Lithuania; e-mail [Liudas.Ivanauskas@lsmuni.lt](mailto:Liudas.Ivanauskas@lsmuni.lt)

Natural products from medicinal plants, either as pure compounds or as standardized extracts, provide unlimited opportunities for new drug leads because of the unmatched availability of chemical diversity. Due to an increasing demand for chemical diversity in screening programs, seeking therapeutic drugs from natural products, interest particularly in edible plants has grown throughout the world. Saffron is a spice derived from the plant *Crocus sativus*. The bright-red stigma is harvested and dried for use as a condiment and color in food, and also as a medicinal product [1].

The bitter glucoside picrocrocine is responsible for the taste of saffron. Picrocrocine (chemical formula:  $C_{16}H_{26}O_7$ ; systematic name: 4-( $\beta$ -D-glucopyranosyloxy)-2,6,6-trimethylcyclohex-1-ene-1-carbaldehyde) is a combination of an aldehyde submolecule known as safranal ( $C_{10}H_{14}O$ ; systematic name: 2,6,6-trimethylcyclohexa-1,3-diene-1-carbaldehyde) and carbohydrate. It has insecticidal, pesticidal and anticancer properties. Saffron contains between 2.7 and 12.9% picrocrocine [2]. Picrocrocine is a truncated version of the carotenoid zeaxanthin, which is produced by oxidative cleavage, and is a glycoside from the terpenes of the safranal aldehyde.



**Figure 1.** UPTLC-MS/MS chromatogram and structure of picrocrocine.

The results of our study demonstrates a simple method for picrocrocine isolation as one of the main secondary metabolites of the methanolic extract of *Crocus sativus* stigmas (saffron) using preparative chromatography. The analysis was performed using a Waters preparative HPLC Purification System with a Symmetry Prep C18 ( $300 \times 19 \text{ mm} \times 7 \mu\text{m}$ ) column for isolation, using the mobile phase composition of a mixture of 0.1% acetic acid (A) and acetonitrile (B) solvents. The purity of picrocrocine was studied using HPLC-DAD, UV-visible spectrophotometry and UHPLC-ESI-MS/MS (**Fig. 1**). The purity of picrocrocine was more than 97%.

### Література

[1] Jarukas L., Mykhailenko O., et al. Investigation of organic acids in saffron stigmas (*Crocus sativus* L.) extract by derivatization method and determination by GC/MS. *Molecules* **2020**, *25*, 3427-3437

[2] Agnihotri V. K. *Crocus sativus* Linn: an informative review. *Aperito J. of Adv. Plant Biol.*, **2015**, *1* (1), 1-29.

## ТВЕРДОФАЗНА МІКРОЕКСТРАКЦІЯ КАРБОНІЛЬНИХ СПОЛУК – БІОМАРКЕРІВ ОКИСНОГО СТРЕСУ

*Мосендз А.О., Левчик В.М., Зуй М.Ф.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail [nastia13mosendz@gmail.com](mailto:nastia13mosendz@gmail.com)

Аналіз різноманітних сполук, які є маркерами тих чи інших захворювань, є важливою частиною оцінки стану здоров'я людини. Різні карбонільні сполуки здатні слугувати такими маркерами, наприклад, аліфатичні альдегіди гексаналь, гептаналь присутні в підвищеній концентрації в людей з онкологічними захворюваннями. Дикарбонільні сполуки можуть утворюватись в організмі внаслідок ліпідного перокиснення, їх підвищений рівень є маркером окисного стресу.

Окисний стрес – стан при порушенні рівноваги між антиоксидантами та вільними формами кисню, що свідчить про нездатність клітин відновити пошкодження. Такий стан вказує на можливість розвитку різних захворювань. Найбільш характерним при окисному стресі є утворення малонового діальдегіду, його концентрація в крові використовується як параметр при діагностиці ішемічної хвороби серця.

Найбільш розповсюдженим є визначення малонового діальдегіду за допомогою реакції з тіобарбітуровою кислотою за підвищеної температури, з утворенням забарвленого продукту. Проблемами при визначенні концентрації малонового діальдегіду за цим методом є неселективність (при спектрофотометричному визначенні), низька відтворюваність й неповне вилучення зі зразку внаслідок процесів, що перебігають при нагріванні.

Тож метою роботи було розробити придатну селективну методику пробопідготовки для газохроматографічного визначення діальдегідів. Враховуючи необхідну чутливість, точність й складну матрицю, важливість покращення хроматографічної поведінки аналітів було поставлено завдання підібрати усі необхідні умови для пробопідготовки і газохроматографічного визначення: обрати дериватизуючий агент, оптимізувати умови дериватизації та твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ).

Робота проводилась на прикладі трьох модельних карбонільних сполук: гліюксалу, метилгліюксалу, малонового діальдегіду. Для підвищення чутливості і точності газохроматографічного визначення необхідною є дериватизація альдегідних груп. Було визначено вплив рН на дериватизацію за допомогою О-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)-гідросиламін гідрохлориду (ПФБГА) та бензилгідросиламін гідрохлориду (БГА) та визначено час, необхідний на проходження реакції. Для етапу пробопідготовки було обрано метод твердофазної мікроекстракції з газової фази, оскільки сорбція безпосередньо з розчину буде неефективною для реальних зразків внаслідок сильного забруднення поверхні сорбенту домішками. Далі було проведено дослідження впливу на процес ТФМЕ утворених похідних наступних параметрів: температури сорбції, тривалості сорбції, концентрації висолювача (добавки хлориду натрію). Було проведено розрахунок кількісних характеристик отриманої методики в оптимальних умовах для водних розчинів.

Отже, розроблено методику газохроматографічного визначення діальдегідів у водних розчинах, що включає дериватизацію з допомогою ПФБГА та пробопідготовку методом ТФМЕ. Методика характеризується достатньою чутливістю та селективністю. З метою перевірити придатність методики для аналізу біологічних рідин (реальних зразків) планується визначити чіткий діапазон рН, за якого можливе повне перетворення альдегідів в ПФБГА-деривати в присутності певної іонної сили, яку обов'язково необхідно враховувати.



## ДРУКОВАНІ ВУГІЛЬНІ ЕЛЕКТРОДИ МОДИФІКОВАНІ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ТА ПЛІВКОЮ $\text{SiO}_2$ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ $\text{H}_2\text{O}_2$ ТА ПАРАЦЕТАМОЛУ

*Мошковська П.А., Корній А.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [polinamoshkovska@gmail.com](mailto:polinamoshkovska@gmail.com)

Визначення вмісту  $\text{H}_2\text{O}_2$  є важливим для потреб фармакології, медицини, екології. Через біологічну активність ібупрофену та токсичність його метаболітів невеликі кількості цієї речовини негативно впливають на водні системи (зменшення нересту риби та ін). Парацетамол має високий профіль безпеки, але проявляються і побічні ефекти (смертельна гепатотоксичність). Електрохімічні, зокрема вольтамперометричні, методи визначення перспективні завдяки експресності, високій чутливості, селективності, а також можливості їх використання поза межами лабораторії. Недостатньо дослідженими є друковані вугільні наноструктуровані електроди (nano-SPCE). Для збільшення чутливості та відтворюваності аналітичного сигналу електродів у присутності аналіту їх поверхню модифікують частинками оксидів перехідних металів, зокрема  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що проявляють каталітичну активність у присутності гідроген пероксиду.

Метою роботи було розробка вольтамперометричних методик визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ібупрофену та парацетамолу з використанням nano-SPCE, модифікованих частинками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та плівкою  $\text{SiO}_2$  (nano-SPCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$ ).

Модифікування електроду частинками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  проводили методом електроосадження з розчину  $\text{FeCl}_3$ . Для кращого закріплення отриманих часток поверхню nano-SPCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  покривали плівкою  $\text{SiO}_2$ , яку отримували золь-гель методом. Рівномірність отриманих покриттів, діаметр утворених часток та їх елементний склад досліджували методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Модифіковані електроди досліджували методом циклічної вольтамперометрії. На nano-SPCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$  у присутності фосфатного буферу,  $\text{pH}=7,0$  спостерігаються чіткі піки окиснення - відновлення  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  при потенціалі  $E_{\text{ox}}=-0,23\text{В}$  та  $E_{\text{red}}=-0,79\text{В}$  відповідно. За наявності  $\text{H}_2\text{O}_2$  пік відновлення значно зростає, а пік окиснення зменшується, що може свідчити про його каталітичну природу. Отримано градувальний графік для вольтамперометричного визначення гідроген пероксиду із використанням nano-SPCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$ . Лінійний діапазон (ЛД) становить:  $4,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-3}\text{М}$ , межа виявлення (МВ):  $3,0 \times 10^{-4}\text{М}$ .

У присутності парацетамолу на циклічній вольтамперограмі на nano-SPCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$  спостерігаються піки при потенціалах  $E_{\text{ox}}=0,24\text{В}$  та  $E_{\text{red}}=0,06\text{В}$ . Отримано градувальний графік для визначення парацетамолу за струмом окиснення, ЛД:  $4,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-3}\text{М}$ ; МВ:  $2,7 \times 10^{-5}\text{М}$ . Відтворюваність аналітичного сигналу досліджених аналітів на nano-SPCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$  є кращою, ніж на немодифікованому електроді.

Для розчину ібупрофену на циклічній вольтамперограмі nano-SPCE та nano-SPCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$  спостерігаються піки окиснення при потенціалах  $E_{\text{ox}}=1,4\text{В}$  (nano-SPCE) та  $E_{\text{ox}}=1,2\text{В}$  (nano-SPCE/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$ ), проте кількісної залежності отримати не вдалося.

Зроблено висновки про перспективність застосування nano-SPCE електродів, модифікованих часточками  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та плівкою  $\text{SiO}_2$  для визначення  $\text{H}_2\text{O}_2$  та парацетамолу.

## ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЛЮОРЕСЦЕЇНУ, ЕОЗИНУ ТА ЕРИТРОЗИНУ В ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН РІЗНИХ ТИПІВ

*Нечпай Л.О., Кловак В.О., Лелюшок С.О., Куліченко С.А.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [lyuda97123@gmail.com](mailto:lyuda97123@gmail.com)

Системи на основі поверхнево-активних речовин (ПАР) знаходять численні застосування у фармацевтичній та харчовій промисловостях, медицині, аналітичній практиці та у багатьох інших сферах діяльності. Загалом, розчини ПАР в аналізі характеризуються кількома аспектами використання. Так, ПАР можуть застосовуватися в якості реагентів, виступати об'єктом аналізу, а також розчини ПАР часто використовують як середовище для проведення аналітичних реакцій. Використання ПАР у люмінесцентних методах аналізу призводить до підвищення чутливості розроблених методик визначення різноманітних аналітів. Це зумовлено унікальними властивостями ПАР змінювати фотофізичні характеристики розчинів люмінофорів та характер їхнього мікрооточення.

Метою роботи було дослідити вплив ПАР різних типів на флюоресцентні характеристики аніонних барвників у водних розчинах та у системах на основі неіонної ПАР Triton X-100 (ТХ-100). Як флюоресцентні барвники у роботі використали флюоресцентні реагенти аніонного типу – флуоресцеїн, еозин та еритрозин. Як аніонну ПАР у роботі використали додецилсульфат натрію (ДДСН). Як катіонні ПАР використовували хлориди алкілпіридиніїв з довжиною вуглеводневого радикалу  $n=11-18$ .

При дослідженні впливу кислотності на інтенсивність флюоресценції розчинів барвників у присутності ПАР встановлено, що збільшення рН розчину призводить до підвищення інтенсивності сигналу флюоресценції із подальшим виходом на «плато». Максимальна інтенсивність флюоресценції розчинів барвників досягається у діапазоні рН=9-12 для системи флуоресцеїн-ПАР та при рН=7-12 для систем еозин-ПАР та еритрозин-ПАР. Також дослідили ПАР-концентраційні залежності зміни інтенсивності флюоресценції реагентів у водних розчинах та мицелярних розчинах неіонної ПАР. Так, введення аніонної ПАР до розчинів аніонних барвників слабо впливає на інтенсивність сигналу. Це можна пояснити відсутністю електростатичного притягання між частинкою реагенту та ПАР. Збільшення вмісту неіонної ПАР у розчинах флуоресцеїну та його похідних призводить до поступового зменшення інтенсивності флюоресценції у системі флуоресцеїн-ТХ-100 та до незначного підвищення сигналу у системі еозин-ТХ-100. Для системи еритрозин-ТХ-100 зареєстровано збільшення інтенсивності сигналу приблизно у 4 рази. Такий ефект можна пояснити посиленням гідрофобних властивостей та зміною протолітичних властивостей частинки реагенту у присутності ПАР. На відміну від аніонної та неіонної ПАР, додавання мінімальних кількостей катіонного цетилпіридиній хлориду призводить до різкого зменшення інтенсивності сигналу розчинів асоціатів флуоресцеїн-ЦПХ з подальшим виходом на «плато». Для похідних флуоресцеїну, які є більш гідрофобними, спостерігається зменшення інтенсивності флюоресценції при концентрації ЦПХ менше критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). При  $S_{\text{ЦПХ}} > \text{ККМ}$  інтенсивність сигналу різко зростає з подальшим виходом на «плато». Зміна гідрофобності катіонних ПАР ряду хлоридів алкілпіридиніїв практично не впливає на інтенсивність флюоресценції розчинів флуоресцеїну. При цьому, дослідження аналогічних залежностей для еозину та еритрозину в присутності неіонної ПАР показало нівелювання інгібуючої дії КПАР на їх аналітичний сигнал при асоціації з барвниками.

Таким чином, отримані у роботі дані дають можливість формулювати раціональні основи пошуку та конструювання аналітичних систем, та дозволяють розробити методіку визначення органічних катіонів флюоресцентним методом.



## ЗАСТОСУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ПЛАНАРНИХ ЕЛЕКТРОДІВ, МОДИФІКОВАНИХ КАРБОНОВИМИ НАНОЧАСТКАМИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ $H_2O_2$

*Омельчук А.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Льва Толстого, 12, Київ, 01601; e-mail: [Omelchukanna18@gmail.com](mailto:Omelchukanna18@gmail.com)

Важливим завданням аналітичної хімії є розробка чутливих і селективних методик визначення гідроген пероксиду при проведенні хімічних, біологічних, екологічних, фармацевтичних та клінічних дослідженнях. Відомо, що пероксид водню є продуктом каталітичної реакції ферментів класу оксидоредуктаз. На основі розроблених методик створюють вольтамперометричні біосенсори.

Планарні вугільні електроди з наночастинками вуглецю – перспективні для розробки портативних електрохімічних сенсорів. Зазначені електроди мають ряд переваг: простота використання, швидкий аналітичний відгук, компактність, низька вартість, спеціально призначені для роботи з мікрооб'ємами зразків, можливість online моніторингу. Оскільки звичайні електроди під час окисно-відновної реакції мають повільну кінетику електродних процесів і високу перенапругу, використовують хімічно модифіковані електроди для усунення цих факторів. Можливе використання наночастинок вуглецю, так як вони збільшують площу електроактивної поверхні, посилюють переніс електронів та сприяють адсорбції молекул на поверхні електрода.

Виникають наступні перешкоди при розробці вольтамперометричних методик: заважаючий вплив сильних окисників та відновників, вузький діапазон лінійності градуовального графіку, невисока чутливість та низька стабільність аналітичного відгуку модифікованих електродів.

Метою роботи була розробка чутливого елементу вольтамперометричного сенсору для визначення  $H_2O_2$  на основі планарного вугільного електрода з наночастинками вуглецю (nano-SPCE), модифікованого композитним покриттям, що містить наночастинки C, які іммобілізовані у плівці  $SiO_2$ .

nano-SPCE електрод було модифіковано плівкою  $SiO_2$ , що містила різну кількість наночастинок вуглецю. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що електроди, модифіковані наночастинками вуглецю з вмістом в золі 5 мг/мл, дають найбільш інтенсивний і стабільний аналітичний відгук у присутності пероксиду водню. Максимальний струм окиснення  $H_2O_2$  спостерігається при рН 6. Отримано калібрувальний графік для вольтамперометричного визначення пероксиду водню з використанням немодифікованого nano-SPCE та модифікованого плівкою  $SiO_2$ , що містила частинки вуглецю. Діапазон лінійності калібрувальних графіків для визначення  $H_2O_2$  на немодифікованому електроді становить  $(1-5) \cdot 10^{-4}$  М, на модифікованому:  $(0,45-5,0) \cdot 10^{-4}$  М. Межа виявлення  $H_2O_2$  на немодифікованому і модифікованому електродах становить  $8,0 \cdot 10^{-5}$  і  $3,7 \cdot 10^{-5}$  М, відповідно.

Досліджено вплив аскорбінової кислоти на результати визначення  $H_2O_2$  на nano-SPCE немодифікованому і модифікованому плівкою  $SiO_2$ , що містила частинки вуглецю. Десятикратний молярний надлишок аскорбінової кислоти по відношенню до  $H_2O_2$  практично не заважає визначенню пероксиду водню на модифікованому електроді: відносна похибка визначення  $1,0 \cdot 10^{-4}$  М  $H_2O_2$  становить 7%. На немодифікованому електроді відносна похибка зростає до 29 %.

Оптимізовано умови визначення  $H_2O_2$  за допомогою nanoSPCE/C/SiO<sub>2</sub> електрода. Аналітичний сигнал на модифікованому nanoSPCE/C/SiO<sub>2</sub> має більшу стабільність і відтворюваність порівняно з немодифікованим електродом. Отримані дані свідчать про кращу селективність визначення гідроген пероксиду у присутності відновників на модифікованому електроді в порівнянні з немодифікованим.

# PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BENZOTHIOXANTHENE (BTX) DERIVATIVES AND OPTIMIZATION OF THIN FILM PRODUCTION FOR ORGANIC PHOTOVOLTAICS (OPV)

*Osmolovskyi A., Dabos-Seignon S.*

Laboratoire MOLTECH-Anjou, Université d'Angers

2, Bd Lavoisier, Angers, France, 49045; [artem.osmolovskyi@etud.univ-angers.fr](mailto:artem.osmolovskyi@etud.univ-angers.fr)

Benzothioxantene imide (BTXI) was used as a textile dye in the 20th century and modern studies show high potential of BTXI derivatives in organic photovoltaics (OPV), fluorescent labeling for DNA hybridization, photocatalysis and photodynamic therapy (PDT). BTXI derivatives showed high influence of the substitution pattern on luminescent properties. Moreover, their good solubility and highly twisted structure give the opportunity to manufacture OLEDs based on BTXI emitting layers.

To assess the possibility of full-scale production, a lot of additional studies are needed. One of the important aspects – photostability – plays crucial role in photovoltaic cell lifetime. To make a point in this question, light beams of various wavelength of visible and UV range were applied to BTXI derivatives. The wave energy critical fringe was detected, after which degradation of the molecules and change in luminescence intensity were detected. The changes were studied by HPLC and NMR to suggest the possible products obtained. Time measurements in the darkness and under UV irradiation were performed to obtain the kinetics of the process. Oxygen presence is suggested to play the key role in observed processes. However, glovebox experiment is needed to check this hypothesis as experiment with bubbling-degassed solutions led to the same effect as on air.

Absorption spectra of BTXI derivatives before, after and in the process of reaction were obtained. That has made possible to suggest the reaction product of thionated BTXI derivatives decomposition.

Some of BTXI derivatives show no luminescence, but a high degree of sensitivity to ambient air and UV light which makes them perspective candidates for sensing even small quantities of oxygen in inert atmosphere gloveboxes due to the leaks and in other settings where determination of trace oxygen concentration may be useful.

One of the most important parameters to optimize in OPV emitting layer production are the homogeneity of the layer and its thickness. Various techniques are used nowadays – spin coating, dip coating, drop casting. These techniques and their variations were tested for BTXI thin film production. Spin coating parameters were rigorously optimized to obtain transparent homogeneous films with 100 nm target thickness. Quality control was performed by visual observation, optical microscopy and profilometry measurements of obtained samples. AFM measurements were used to obtain the topography of the film surface in nanometer scale.

Impact of the solvent was characterized by the means of the techniques mentioned above. In addition to significant thickness differences which could be observed by the eye, AFM data gave the access to root mean square (RMS) roughness and other statistical parameters as well as allowed to see the differences in crystal growth patterns.

Annealing process can also influence the homogeneity of the film and its crystallization pattern. Spin coated BTXI derivative samples were treated in the ambient air conditions and in the oven to compare the effect of short-term heating on thin film formation. Annealing for 15-30 minutes led to significant decrease in thin film transparency and flaky crystals prevailed in these samples.

X-ray spectra of BTXI compound were taken to prove crystal formation and extract additional information about their structure.

*This work received (financial) support under the EUR LUMOMAT project and the Investments for the Future program ANR-18-EURE-0012.*

## THE USE OF UPLC-MS/MS METHOD FOR THE ESTABLISHMENT OF SOME COCCIDIOSTATS WITHDRAWAL PERIODS FOR BROILER CHICKENS

*Plotyca S.I., Rydchuk M.V., Yanovych D.V., Zasadna Z.S.*

National Reference Laboratory of Veterinary Drug Residues Control, State Scientific Research  
Control Institute of Veterinary Medicinal Products and Feed Additives  
79019 Lviv, Donetska Str. 11, e-mail: [sergiyexe@gmail.com](mailto:sergiyexe@gmail.com)

One of the most common lethal parasitic diseases of poultry is coccidiosis, caused by several species of unicellular organisms of *Eimeria* and *Isospora* protozoa. Coccidiostats, e.g. monensin, maduramycin, nicarbazine, diclazuril, are special feed additives, used to treat and prevent this disease in industrial poultry farming. The control of their residues is necessary from the point of view of food safety. For that purpose the withdrawal periods for coccidiostats are set to ensure that food of animal origin do not contain residues of these pharmacologically active substances in excess of the maximum residue limit (MRL) [1]. Withdrawal period refers to the minimum period of time from administering the last dose of medication and the production of meat or other food products.

We have developed and validated simple and rapid UPLC-MS/MS protocol for simultaneous determination of monensin, nicarbazine, maduramicin and diclazuril in meat and liver of broiler chicken for the establishment of withdrawal periods for veterinary drugs containing one or two pharmacologically active substances. The developed technique is efficient and cost-effective, because one matrix matched calibration on meat and on liver correspondingly, is utilized during the sample preparation and assay to study these veterinary medicinal products.

Main steps of sample preparation are as follows: homogenization, extraction by the mixture of phosphate buffer solution with acetonitrile in ultrasonic bath, extraction by ethyl acetate as co-extractant, evaporation of the extract, defatting by hexane and reconstitution in mobile phase (concentration factor is 2). The UPLC-ESI-MS/MS analysis was carried out using Waters ACQUITY UPLC H-Class liquid chromatography system with a tandem quadrupole mass spectrometric detector Xevo TQ-S Micro (MRM mode) equipped with a column ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7  $\mu\text{m}$ , 50 mm  $\times$  2.1 mm). Mobile phase – 0.1% HCOOH in methanol and 0.1% HCOOH in water; separation mode – gradient. The LOD and LOQ parameters of a proposed technique and MRLs values of the listed analytes in chicken meat and liver according to European legislation are presented in Table.

| Analyte     | LOD, ppb | LOQ, ppb | MRL, ppb |       |
|-------------|----------|----------|----------|-------|
|             |          |          | Meat     | Liver |
| Diclazuril  | 4,0      | 10,0     | 500      | 1500  |
| Maduramicin | 2,0      | 4,0      | 50       | 150   |
| Monensin    | 3,0      | 4,5      | 8        | 8     |
| Nicarbazine | 2,0      | 5,0      | 4000     | 15000 |

This method was successfully used in our laboratory to test 24 meat samples and 24 liver samples for each of four examined preparations for broiler chicken, and their withdrawal periods were set to be from 1 to 6 days depending from the active substance. The established periods appeared to be shorter than proposed by the manufacturer of the assayed veterinary drugs.

[1] Committee for Veterinary Medicinal Products. Note for Guidance: Approach Towards Harmonisation of Withdrawal Periods. **1996**, EMEA/CVMP/036/95/FINAL.

# ІММОБІЛІЗОВАНИЙ АРСЕНАЗО ІІ ДЛЯ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНОГО ТА ВІЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОГО ВИЗНАЧЕННЯ КАЛЬЦІЮ

*Покотило М.О., Зінько Л.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: [mar20pok@gmail.com](mailto:mar20pok@gmail.com)

Кальцій – елемент, вкрай необхідний організму людини для нормальної життєдіяльності. В організм людини Кальцій надходить в основному з продуктами харчування. Він виконує дуже багато важливих функцій: є регулятором кислотно-основної рівноваги та згортання крові, бере участь в процесах росту і діяльності клітин всіх видів тканин, у формуванні кісткової тканини та зубів, у скороченні мускулатури, м'язу серця, забезпечує проходження електричних імпульсів по нервових волокнах. Також бере участь у регуляції секреторної діяльності шлунку, має протизапальну і десенсибілізуючу дію, знаходиться в біологічному антагонізмі з іонами натрію і калію. У крові Кальцій знаходиться у формі вільних іонів та зв'язаних з білками. Вміст кальцію в біологічних рідинах є індикатором деяких патологічних станів, зокрема гіпокальціємії та гіпертиреозу, гострого панкреатиту, онкозахворювань, гіперкальціємії, сечокам'яної хвороби та порушення згортання крові. Кальцій міститься в усіх природних водах, і надходить в організм із питною водою. У річкових водах вміст елементу коливається в межах 10-150 мг/л, для питних вод ГДК кальцію становить 180 мг/л. Визначення вмісту  $\text{Ca}^{2+}$  у питних водах, а також в біологічних рідинах при моніторингу стану хворого в процесі лікування є актуальною проблемою. Найпоширеніший метод для визначення кальцію у поверхневих водах різного типу є гравіметричний та титриметричний методи, а також пряма потенціометрія, фотометрія полум'я, ААС. Вміст  $\text{Ca}^{2+}$  в біорідинах визначають переважно спектроскопічними методами, зокрема методами молекулярної та атомної абсорбції, а також ферментативними методами. На жаль усі перераховані вище методи визначення кальцію не придатні для позалабораторного аналізу і не можуть бути використані на місці пробовідбору. Лише тест-методи аналізу придатні для швидкого якісного та кількісного визначення аналітів у польових та екстремальних умовах. Для визначення кальцію таких методів відомо лише кілька.

Метою роботи була розробка кольорової тест-шкали та сорбційно-спектроскопічної методики визначення кальцію з реагентом Арсеназо ІІ (Арс).

Матрицею для сорбційного концентрування утвореного в розчині індикаторного комплексу Арс з  $\text{Ca}^{2+}$  (ІК) був модифікований диметилдіоктадециламоній хлоридом (ДДАХ) непоруваний аеросил (ДДАХ-А). Сорбцію вивчали у статичному режимі. Досліджена взаємодія в системі «Арс –  $\text{Ca}^{2+}$ » та сорбційній системі «Розчин ІК – ДДАХ-А», залежно від вмісту Арс та  $\text{Ca}^{2+}$  у розчині, кислотності розчину, часу контакту фаз та співвідношення V/m, л/г. Оптимізовано умови вилучення ІК з водного розчину на поверхню ДДАХ-А та досліджено природу взаємодії на межі розділу фаз «ДДАХ-А –  $\text{IK}^+$  у розчині». Отримана ізотерма сорбції ІК на ДДАХ-А віднесена до L-типу та свідчить про високу спорідненість адсорбату до поверхні сорбенту. В спектрах поглинання сорбенту у тонкому шарі ( $\ell=1$  мм) спостерігаються зміни, пропорційні вмісту  $\text{Ca}^{2+}$  у розчині, що покладено в основу розробки сорбційно-спектроскопічної методики визначення кальцію. Кольори сорбентів змінюються при цьому від рожевого до фіолетово-синього, що дало можливість розробити на цій основі візуально-тестову шкалу для визначення кальцію. Розроблено чутливу сорбційно-спектроскопічну методику та контрастну кольорову шкалу з широким робочим діапазоном концентрацій. Крок шкали обґрунтовано методом кольорометрії. Метрологічні характеристики методик перевірено при аналізі робочих розчинів та проб питної води.

## ТВЕРДОФАЗНА ЕКСТРАКЦІЯ АЛЬДЕГІДІВ СИЛІКАГЕЛЕМ C<sub>18</sub> ІМПРЕГНОВАНИМ 2,4-ДИНІТРОФЕНІЛГІДРАЗИНОМ

*Ратуш О.Д., Зуй М.Ф.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12, e-mail: [sashkaratush@gmail.com](mailto:sashkaratush@gmail.com)

Альдегіди- важливий клас органічних сполук, які застосовують в малих кількостях для надання приємного натурального аромату різних фруктів і спецій харчовим продуктам та напоям. Також альдегіди, в першу чергу оцтовий альдегід, містяться в ферментованих продуктах харчування, алкогольних та безалкогольних напоях. Споживання таких продуктів має бути обмежене, оскільки оцтовий альдегід відносять до можливих канцерогенів за твердженням U.S. Federal Drug and Food Administration (Управління США з санітарного нагляду за якістю харчових продуктів і медикаментів), інші альдегіди також можуть спричинити шкідливий вплив на організм людини. Вони є біомаркерами окисного стресу, можуть зв'язуватися з білками та іншими біохімічними сполуками і наносити шкоду здоров'ю. Тому важливо визначати вміст альдегідів у продуктах харчування і біологічних рідинах.

Стандартним методом визначення альдегідів є ВЕРХ/УФ метод з попередньою дериватизацією альдегідів за допомогою 2,4-динітрофенілгідрозину (ДНФГ). Нами запропоновано поєднання методу ВЕРХ з твердофазною екстракцією (ТФЕ) за допомогою картриджу, заповненого силікагелем C<sub>18</sub> з нековалентно закріпленим ДНФГ, з подальшим вилученням надлишку реагенту з елюату за допомогою катіоніту КУ-2. Визначення бензойного, оцтового, коричневого і фуральдегіду було проведено з використанням картриджу в оптимальних умовах, а саме: 1М HCl, в якості елюенту використано ацетонітрил.

В роботі були синтезовані стандарти ДНФГ-дериватів оцтового, коричневого, бензальдегідів і фуральдегіду. Чистота гідрозонів перевірена методами ІЧ- і мас-спектроскопії. Отримано хроматограми окремих гідрозонів альдегідів і їх суміші (рис.1). Дані з хроматограм використані для побудови градувальних графіків для подальшого визначення кількості альдегідів у реальних зразках після ТФЕ. Лінійний інтервал концентрацій для визначення гідрозонів альдегідів становить 0,01 – 1,0 ммоль/л.

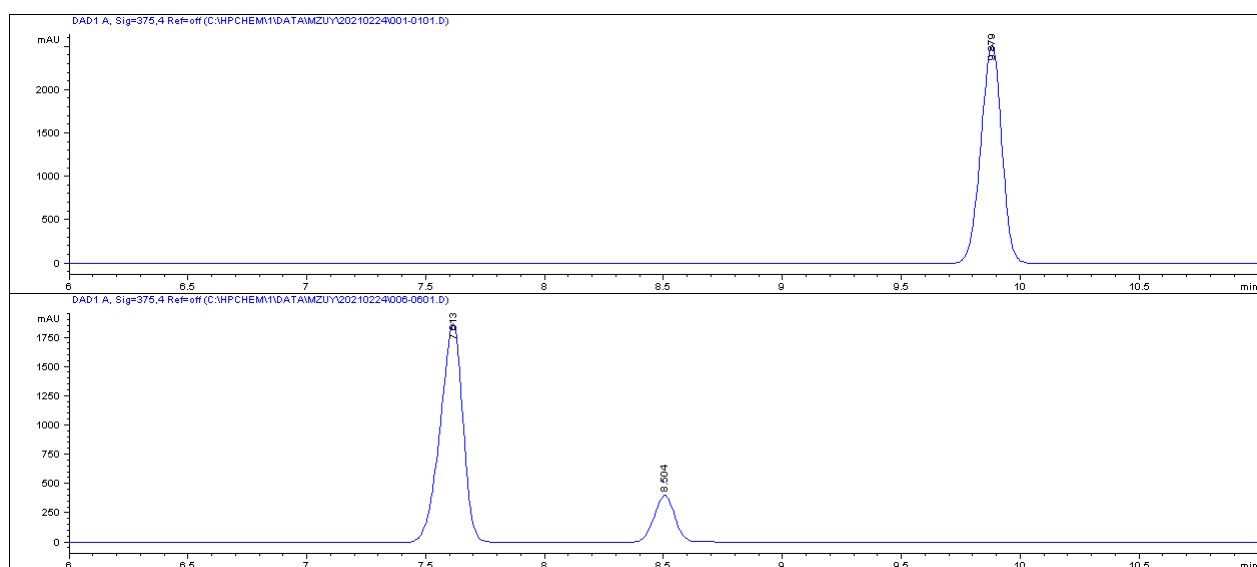


Рис.1. Хроматограма стандартних розчинів гідрозонів бензальдегіду і 2-фуральдегіду.



# ІДЕНТИФІКАЦІЯ ФТАЛАТІВ У ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДАМИ ІЧ-, МАС-СПЕКТРОСКОПІІ ТА ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ

*Шевченко Н.М., Левчик В.М., Зуй М.Ф.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; [nadina.sheva2105@gmail.com](mailto:nadina.sheva2105@gmail.com)

Низькомолекулярні фталати: диметил-, діетил-, дибутил-, ді-ізобутилфталати широко використовують в якості пластифікаторів для покриття таблеток, оболонки капсул, гранул фармацевтичних препаратів. Вміст фталатів в полімерній оболонці може становити від 5 до 10% від загальної маси покриття. При споживанні ліків фталати потрапляють в організм, а завдяки високій водорозчинності полімеру та здатності самих фталатів легко мігрувати вони проникають в шлунок, кров, лімфу, печінку, нирки, інші органи людини.

З літературних даних відомо, що у фталатів яскраво виражена токсична дія на ендокринну та репродуктивну системи людини, хоча більшість фталатів не вважають високотоксичними, наприклад напівлетальна доза ( $LD_{50}$ ) діетилфталату для мишей становить 6,2 г/кг. Однак відомо, що дибутилфталат має набагато нижчу максимально допустиму дозу і, наприклад, його рекомендована концентрація в питній воді в США становить 6 мкг/л. Оскільки наявність фталатів у лікарських засобах далеко не завжди задекларована, то актуальним завданням є контроль наявності фталатів і визначення їх кількості у лікарських препаратах.

В роботі були отримані градувальні графіки для газохроматографічного визначення диметил-, діетил-, дибутил-, діізобутилфталатів. Для цього був обраний оптимальний розчинник із чотирьох досліджених, а саме – ацетонітрил. Отримані кількісні характеристики для визначення фталатів: рівняння градувального графіку, коефіцієнт кореляції, лінійний діапазон концентрацій, що становив 10 – 100 мг/л, межі виявлення за 3s-критерієм.

Була проведена рідинна екстракція фталатів за допомогою ацетонітрилу з полімерного покриття на основі гіпромелози (гідроксипропілметилцелюлози) з таблеток лікарського препарату «Міфортік». Для ідентифікації фталатів методом ІЧ-спектроскопії фталати екстрагували з покриття таблеток ацетонітрилом впродовж 1 години з подальшою фільтрацією і упарюванням на вакуумному роторі. Після чого готували таблетку з сухого залишку екстракту і КВг і знімали ІЧ-спектр отриманої таблетки. Також проводили ІЧ-ідентифікацію окремої полімерної плівки таблетки «Міфортік». Показано, що в покритті таблеток препарату «Міфортік» присутня смуга при  $1720\text{ см}^{-1}$ , яку можна віднести до валентних коливань групи  $\text{C}=\text{O}$ . Порівняно з ІЧ-спектрами чистих фталатів смуги трохи зміщені в короткохвильову область. Дані смуги вказують на можливу наявність пластифікатору фталату в покритті таблеток.

Проведена спроба ГХ/ПІД визначення фталатів в покритті таблеток «Міфортік» після розчинення покриття у ацетонітрилі впродовж 20 хв при кімнатній температурі. Отримані розчини були відфільтровано через фільтр з розміром пор 0,45 мкм і проведено визначення фталатів методом ГХ-ПІД без і зі стандартною добавкою суміші диметил-, діетил-, діізобутил- і дибутилфталатів з концентрацією 1 мг/л кожного. Отримані результати не показали наявності фталатів в покритті таблеток, що може бути пов'язано з низькою концентрацією фталатів в зразках.

Проведена ідентифікація фталатів і хроматографічний аналіз з мас-детектуванням ацетонітрильного екстракту покриття таблеток «Міфортік». Було проведено порівняння мас-спектрів і хроматограм стандартної суміші фталатів, і ацетонітрильного екстракту з покриття таблеток препарату «Міфортік» без і з стандартною добавкою суміші фталатів. Отримані результатів аналізу вказують на можливу наявність пластифікатора дибутилфталату у препараті «Міфортік».

# РОЗРОБКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ФАБОМОТИЗОЛУ ДИГІДРОХЛОРИДУ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ПРОФІЛІВ РОЗЧИНЕННЯ

Скрипинець Ю.В.<sup>1</sup>, Умецька І.В.<sup>2</sup>, Леоненко І.І.<sup>1</sup>, Єгорова А.В.<sup>1</sup>

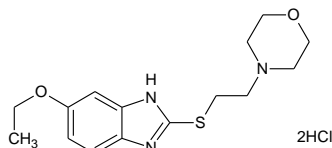
<sup>1</sup> Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України

<sup>2</sup> ТДВ «ІНТЕРХІМ»

65080, Одеса, Люстдорфська дорога, 86; e-mail: [yegorova@interchem.com.ua](mailto:yegorova@interchem.com.ua)

Визначення еквівалентності *in vitro* – це випробування, яке призначене для оцінки еквівалентності профілів розчинення досліджуваного і референтного лікарського препарату в трьох середовищах розчинення зі значеннями рН 1.2; 4.5 і 6.8 [1].

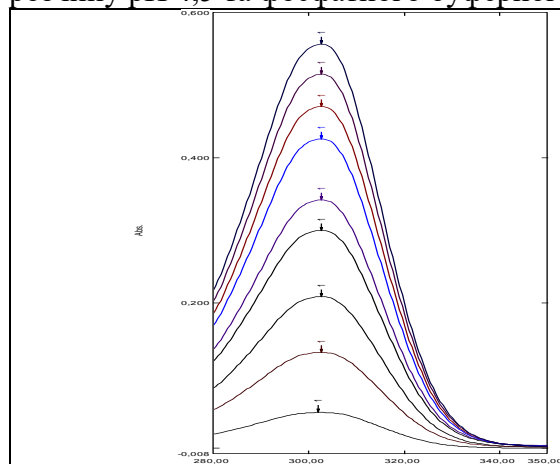
Фабомотизолу дигідрохлорид (ФГ) - похідне 2-меркаптобензimidазолу, селективний анксиолітик.



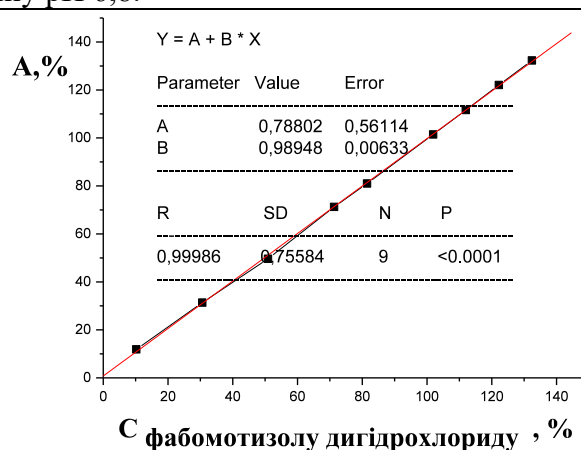
Розроблено методику кількісного визначення фабомотизолу дигідрохлориду методом спектрофотометрії, придатну для дослідження профілів розчинення таблеток лікарського засобу БАФАЗОЛ ІС, таблетки по 10 мг.

Методику валідавано за показниками специфічність, точність, правильність, лінійність у вивченому діапазоні концентрацій, робастність. Підтверджено стабільність випробовуваних розчинів та розчинів порівняння у разі їх зберігання за кімнатної температури щонайменше протягом 24 год.

Визначення проводять методом абсорбційної спектрофотометрії в ультрафіолетовій області. Вимірюють оптичну густину випробовуваного розчину та розчину порівняння в кюветі з товщиною шару 1 см щодо компенсаційного розчину при довжині хвилі: 302 нм для 0,1 М розчину хлористоводневої кислоти (рис. 1, 2) та 296 нм для ацетатного буферного розчину рН 4,5 та фосфатного буферного розчину рН 6,8.



**Рисунок 1** – Ультрафіолетові спектри поглинання модельних розчинів в 0,1 М розчині хлористоводневої кислоти для різних концентрацій ФГ



**Рисунок 2** – Лінійна залежність оптичної густини від концентрації в нормалізованих координатах для визначення ФГ в 0,1 М розчині хлористоводневої кислоти

Розроблено методику використано для дослідження профілів розчинення, які підтверджують ідентичність референтного препарату АФОБАЗОЛ<sup>®</sup>, таблетки по 10 мг, серії 2651018 та препарату БАФАЗОЛ ІС, таблетки по 10 мг, серії 030220. Вивільнення більше 85 % фабомотизолу дигідрохлориду за 15 хвилин в усіх середовищах розчинення свідчить про подібність профілів розчинення та не потребує розрахунку фактору подібності  $f_2$ .

[1] U.S. Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research. Guidance for industry: Waiver of *in vivo* bioavailability and bioequivalence studies for immediate-release solid oral dosage forms based on a Biopharmaceutics Classification System. 2017.

# СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АНТИБІОТИКІВ ФТОРХІНОЛОНОВОГО РЯДУ У ВЕТЕРИНАРНИХ ПРЕПАРАТАХ

*Смолінська М.Я., Марчишин М.М., Юркевич М.В.*

Державний науково-дослідний контрольний інститут  
ветеринарних препаратів та кормових добавок  
79019, Львів, вул. Донецька, 11; [boiko\\_maria@ukr.net](mailto:boiko_maria@ukr.net)

Фторхінолони – група синтетичних хіміотерапевтичних лікарських речовин ультраширокого спектра дії, що їх ефективно застосовують у ветеринарній практиці.

Згідно з Європейською Фармакопеею [1] та Фармакопеею США [2] кількісне визначення фторхінолонів у субстанціях виконують методом неводного потенціометричного титрування перхлорною кислотою, а у лікарських формах – методом ВЕРХ.

У ДФУ 2.0 [3] для визначення ципрофлоксацину у субстанції і таблетках визначено метод ВЕРХ. У найновішому детальному огляді методів визначення фторхінолонів [4], відмічено, що найчастіше використовуються спектрофотометричні методики та методики ВЕРХ.

Метою нашої роботи була розробка та валідація методик кількісного визначення фторхінолонів у різних лікарських формах ветеринарних препаратів методом УФ-спектрофотометрії для здешевлення рутинних і контрольних визначень, а також оптимізації витрат виробництва.

Методики визначення п'яти досліджених нами сполук (енрофлоксацину, ципрофлоксацин, норфлоксацин, марброфлоксацин, гатифлоксацин) ґрунтуються на здатності їх розчинів у середовищі 0,01 М хлоридної кислоти поглинати світло в УФ-діапазоні довжин хвиль. Розрахунок їх вмісту запропоновано здійснювати методом стандарту. Встановлено, що допоміжні речовини як таблетованих і порошкових, так і рідких лікарських форм не впливають на аналітичний сигнал при визначенні вмісту фторхінолонів. Результати проведених валідаційних досліджень з використанням критеріїв прийнятності для допусків відхилення вмісту від номінального значення  $B = \pm 10\%$ , підтверджують специфічність, робастність, лінійність, правильність, прецизійність та внутрішньолабораторну прецизійність запропонованих методик у діапазоні їх застосування.

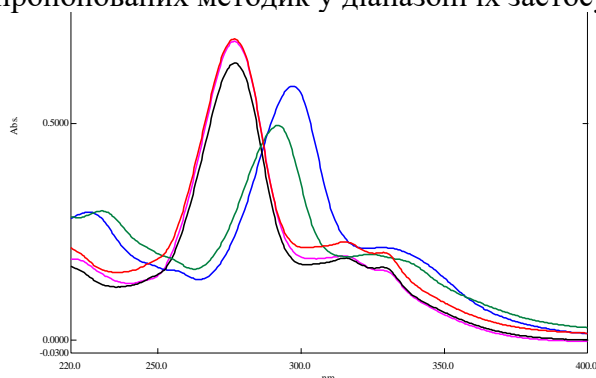


Рис.1. Електронні спектри світлопоглинання розчинів фторхінолонів

Табл.1. Спектрофотометричні характеристики методик визначення фторхінолонів

| Антибітик       | $\lambda_{\max}$ | $\varepsilon \cdot 10^{-4},$<br>$M^{-1} cm^{-1}$ |
|-----------------|------------------|--|
| Енрофлоксацин   | 277              | 5,0  |
| Ципрофлоксацин  | 277              | 4,5  |
| Норфлоксацин    | 277              | 4,4  |
| Марброфлоксацин | 297              | 4,2  |
| Гатифлоксацин   | 292              | 3,7  |

1. European Pharmacopoeia (Eur. Ph.). 8-th Ed. Strasbourg: Council of Europe, 2016.

2. United States Pharmacopoeia, USP 40-NF35 Convention Inc., Rockville: The United States Pharmacopoeial Convention, 2016.

3. Державна Фармакопея України: в 3 т. / Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». 2-е вид. – Харків: ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015.

4. Unade T.T, Million M. Fluoroquinolones: official and reported methods of analysis (review). World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences. 2020. Vol. 9, No 3, P. 1753-1777

## ПРОБОПІДГОТОВКА ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ СЕЛЕНУ МЕТОДОМ АТОМНО-ЕМІСІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ

*Супурко В.В.<sup>1</sup>, Кудрявцева А.Г.<sup>2</sup>, Зуй М.Ф.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [supurkov@gmail.com](mailto:supurkov@gmail.com)

<sup>2</sup>ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України, 03680, Київ, вул. Героїв Оборони, 6

Сполуки селену впливають на здоров'я людини, а саме: підтримують тонус клітин, запобігають передчасному старінню шкіри, підвищують імунітет, перешкоджають виникненню онкологічних хвороб та захворювань на цукровий діабет. При нестачі селену організм не може повноцінно функціонувати, сповільнюється ріст, слабшає імунітет. Рекомендована доза селену для людини становить від 50 до 200 мкг/добу. Оскільки даний мікроелемент потрапляє в організм людини в основному з водою та продуктами харчування, то для підтримання достатнього рівня селену в організмі необхідно вживати продукти, які багаті на селен (бобові, м'ясо, крупи, морепродукти), а також біологічно-активні добавки і вітаміни.

Оскільки при визначенні селену в продуктах існує проблема неповного вилучення сполук селену, часткової втрати внаслідок леткості, тому важливим є розробка нових ефективних методів пробопідготовки харчових продуктів, що дозволять досить просто, швидко і, головне, без втрат, розкласти органічну матрицю зразків і перевести селен у зручну для визначення форму. Метою нашої роботи було вдосконалення методу пробопідготовки деяких продуктів харчування для подальшого визначення вмісту селену методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-АЕС) з генерацією гідридів.

Оптимізовані умови мінералізації зразків часнику, сухого молока, хліба, яєчного білку, біологічно-активної добавки при ІЗП-АЕС визначенні селену. Досліджені градієнт температури і час обробки в мікрохвильовій печі; склад суміші для мінералізації зразків, час кип'ятіння з HCl. Показано, що оптимальними умовами пробопідготовки є мінералізація проб сумішшю концентрованих нітратної, хлоридної кислот і пероксиду водню  $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2$  як 7:1:2, при мікрохвильовій обробці (система MARS 6) та подальша обробка зразків 6 М HCl при температурі 90°C впродовж 30 хв для відновлення Se(VI) до Se(IV).

Повне відновлення селену (VI) до Se(IV) в присутності HCl було перевірено на стандартних зразках сухого молока та комбікорму. Також було досліджено можливість використання різних відновників, а саме сульфамінової кислоти, аскорбінової кислоти та гідроксиламіну для усунення заважаючого впливу нітратів та нітритів на повноту відновлення Se(VI) до Se(IV).

Показано, що додавання навіть 0,25% (кінцева концентрація) розчину сульфамінової та аскорбінової кислот приводило до суттєвого зниження (на 50-70%) результатів визначення селену в діапазоні концентрацій: 0,005мг/л – 0,05мг/л. Додавання 0,25 – 1,0 % розчину гідроксиламіну не впливало на результати визначення селену. Тому був проведений ІЗП-АЕС аналіз зразків сухого молока та комбікорму на вміст селену після кислотної мінералізації зразків із застосуванням мікрохвильової обробки та наступним відновленням селену з використанням HCl та гідроксиламіну. Отримані дані були порівняні з результатами аналізу продуктів з використанням відновлення за допомогою лише хлоридної кислоти і показали ефективність використання гідроксиламіну.

## ПОРІВНЯННЯ ХІМІКО-АНАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ ІЗОКУМАРИНІВ

*Суржик О.М., Бас Ю.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01033, Київ, вул. Володимирська, 64; [alexandra.surzhik030598@gmail.com](mailto:alexandra.surzhik030598@gmail.com)

Відомо, що похідні 1*H*-ізохромен-1-ону (ізокумарини) – це речовини природного походження, що мають широкий спектр біологічної дії та є структурною одиницею природних сполук. Похідні ізокумарину характеризуються низькою токсичною дією на організм людини, порівняно з кумаринами, тому при синтезі нових сполук саме вони є перспективними регентами.

Ізокумарини застосовуються медицині як речовини, що проявляють антимікробну, протипухлинну, протигрибкову, антигістамінну дію, тощо. В аналітичній хімії сполуки цього класу застосовуються як дериватизуючі реагенти в хроматографії, біозонди в клінічному аналізі, а також для визначення деяких важких металів. Тому синтез нових сполук цього класу та дослідження їх властивостей є перспективним напрямком у хімії.

В роботі було порівняно хіміко-аналітичні властивості нових похідних ізокумаринового ряду з насиченим та ненасиченим ізокумариновим циклом загальною формулою 3-*R*-1*H*-ізохромен-1-онта 3-*R*-3,4-дигідро-1*H*-ізохромен-1-он. Де *R*–амінокислотні, гідрокси- та дигідроксифенільні групи.

Всі досліджувані молекули поглинають в УФ-ділянці, в діапазоні від 200 до 350 нм. Молекулярні коефіцієнти поглинання в цьому спектральному діапазоні становлять  $(0,23-2,5) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Молекули, що мають амінокислотні групи проявляють більш кислотні властивості ( $pK_a$  в діапазоні 4,8 до 5,3), а молекулами, що мають гідрокси- та дигідроксифенільні групи проявляють більш основні властивості ( $pK_a$  в діапазоні 8 до 11,7).

Порівняно зі сполуками з насиченим ізокумариновим циклом, сполуки, що мають ненасичений ізокумариновий цикл проявляють флуоресцентні властивості, завдяки наявній спряженній  $\pi$ -системі. Для таких сполук було розраховано квантовий вихід відносним методом. Квантовий вихід становив від 7% до 23% порівняно з речовиною-стандартом. Значення квантового виходу безпосередньо залежить від замісника, що знаходиться поряд з ненасиченим ізокумариновим циклом: чим замісник більш розгалужений, тобто структура менш жорстка, тим квантовий вихід є меншим.

У залежності від замісника, що знаходиться біля ізокумаринового циклу сполуки проявляють різні аналітичні властивості. Так, сполуки, що містять амінокислотний залишок можуть утворювати комплекси з платиновими металами, а також виступати донорами енергії в FRET-системах; а сполуки, що містять гідрокси- та дигідроксифенільні залишки є перспективними реагентами для визначення вмісту води в органічних розчинах та визначенню органічних речовин, зокрема дофаміну.



## ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА «ТОРІЙ (IV)-АРСЕНАЗО І» ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ОКСАЛАТУ

*Волошанюк М.А., Зінько Л.С., Сумарокова Г.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12а; [voloshanyuk04@gmail.com](mailto:voloshanyuk04@gmail.com)

Відомо, що понаднормовий вміст оксалату у плазмі крові або сечі може вказувати на певні урологічні захворювання. Для їх моніторингу та лікування потрібно контролювати вміст фосфатів та оксалатів у біологічних рідинах людини та продуктах харчування. Однак, існує проблема окремого визначення цих іонів при їх одночасній присутності у зразку.

Попередніми дослідженнями було встановлено, що оксалат можна визначати у присутності еквімолярної кількості фосфату непрямим спектрофотометричним методом, який базується на знебарвленні комплексів Th(IV) з Арсеназо І. Крім того, встановлено оптимальний порядок змішування реагентів, оцінено вплив кислотності середовища на аналіз, розраховано константу стійкості КС [1, 2]. Отримані градувальні залежності лінійні в діапазоні концентрації оксалату 0,4-1,8 мгС<sub>2</sub>О<sub>4</sub><sup>2-</sup>/л (референтні значення у сечі 11,7-23,4 [3]).

Розроблена методика була апробована для визначення оксалату у грибах та шпинаті. Однак, заважаючий вплив сульфатів та фосфатів робив значний внесок у аналітичний відгук. Тому була апробована методика MAGIC [4] для відокремлення заважаючого впливу цих аніонів.

Провели аналіз реального зразку сечі запропонованою методикою, застосувавши метод MAGIC для відокремлення заважаючого впливу сульфат- та фосфат-аніонів. Отримано задовільні результати та порівняно з дослідженнями в незалежній лабораторії.

[1] Волошанюк М.А., Запорожець О.А., Зінько Л.С., Сумарокова Г.С. Спектрофотометричне визначення оксалату з індикаторною системою «Торій(IV)- Арсеназо І» : матеріали Міжнар. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» : Київ, 2019, с. 190.

[2] Татарин Т.В., Зінько Л.С., Сумарокова Г.С. Оптичний зонд для визначення оксалату, фосфату та флуориду на основі комплексу Th(IV) з Тороном І : матеріали Міжнар. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» : Київ, 2020.

[3] Дані медичної лабораторії «Діла».

[4] Karl D. M., Tien G. MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments. *Limnol. Oceanogr.*, 1992, 37(I), P. 105-116.

## КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ХІЗАЛОФОП-П-ЕТИЛУ

*Волошина К.А.<sup>1</sup>, Ракс В.А.<sup>1</sup>, Михайлов В.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12;

<sup>2</sup>Державне підприємство "Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної  
безпеки імені академіка Л.І.Медведя Міністерства охорони здоров'я України",  
03127, Київ, вул. Героїв Оборони, 6; [v06092225@gmail.com](mailto:v06092225@gmail.com)

Україна – аграрна країна, в економіці якої значне місце займає сільське господарство. Для неї характерна велика різноманітність сільськогосподарських культур. В Україні дуже поширеними є агропромислові комплекси, агрофірми та приватні сектори, тому для досягнення високих врожаїв широко використовуються засоби захисту рослин (ЗЗР) для боротьби з різними видами бур'янів, шкідників та хвороб.

На жаль, в Україні при дуже широкому асортименті пестицидів, що використовуються, є багато контрабандних та фальсифікованих препаратів, які не ефективні за напрямком дії та негативно впливають на екологію та здоров'я людей. Тому виникає потреба проведення контролю якості ЗЗР перед їх застосуванням.

На сьогодні в Україні відсутні офіційні методи з визначення діючої речовини в пестицидних формуляціях, тому українські лабораторії для контролю якості ЗЗР використовують методи СІРАС (Міжнародна Рада з аналітичної хімії пестицидів), власні методики та методики фірм-виробників. Для вирішення спірних, арбітражних питань можна використовувати тільки методики, що пройшли міжлабораторні тестування. До таких відносяться методи СІРАС. Однак, не всі діючі речовини пестицидів охоплені такими методами. Наприклад, для хізалофоп-п-етилу – гербіциду, що є похідною арилоксифеноксипропіонової кислоти, що широко використовується в сільському господарстві України, відсутній офіційний метод СІРАС, тому за мету було поставлене завдання розробки методики з визначення діючої речовини в пестицидному препараті та проведення її валідації.

Ідентифікацію та кількісне визначення хізалофоп-п-етилу проводили методом обернено-фазової високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Тому перед нами були поставлені наступні завдання:

- підбір оптимальних умов хроматографування хізалофоп-п-етилу;
- підбір розчинників для приготування стандартних розчинів хізалофоп-п-етилу та вивчення стабільності цих розчинів;
- підбір розчинників для найбільш ефективної екстракції (вилучення) хізалофоп-п-етилу з пестицидної формуляції (препаративної форми пестициду);
- проведення оцінки придатності методу (валідації) для визначення вмісту хізалофоп-п-етилу в препаративній формі «концентрат емульсії» («КЕ»).

Отримані метрологічні характеристики результатів оцінки придатності методики вимірювань масових концентрацій хізалофоп-п-етилу в препаративній формі «КЕ» методом обернено-фазової ВЕРХ показали, що дана методика може бути використана для вимірювання вмісту діючої речовини в препаративній формі «КЕ» (хізалофоп-п-етил 125 г/л).

## ЧУТЛИВИЙ ОПТИЧНИЙ ЗОНД НА ОСНОВІ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНОЇ ПОХІДНОЇ ПРОЛО[3,2-*c*]ПІРИДИН-6-ІМІНУ

*Воробйова О. С., Щербань В.В., Кулешова О.О., Хилья О.В., Кєда Т.Є.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

[olha.vorobiova@gmail.com](mailto:olha.vorobiova@gmail.com)

Ступінь осушення органічних розчинників є важливим параметром, що вимагає використання чутливих і вибіркових по відношенню до води методів визначення. Метод К. Фішера є найбільш розповсюдженим для визначення води у органічних розчинниках, однак він обмежено придатний для аналізу апротонних розчинників. Тому актуальним завданням є розробка методик визначення води у розчинниках такого типу. Спектрофотометричний метод, завдяки доступності і простоті апаратного оформлення широко розповсюджений. Раніше нами показано [1], що гетероциклічна похідна піроло[3,2-*c*]піридин-6-іміну (ПП), проявляє хромофорні властивості, що залежать від протоактивності середовища.

Метою даної роботи було розробити методики спектрофотометричного визначення вмісту води у апротонних органічних розчинниках з використанням ПП. У роботі використовували метод УФ/Вид спектрофотометрії та спектрофотометричного титрування.

Спектри поглинання реагенту ПП у розчинах ацетонітрилу, ДМСО, ДМФА і ТГФ характеризуються наявністю п'яти смуг поглинання у діапазоні 300 – 425 нм. Реагент нечутливий до полярного оточення – зміна діелектричної проникненості розчинників у ряду ДМСО>ДМФА>CH<sub>3</sub>CN>ТГФ не призводить до суттєвого зсуву максимумів поглинання. Значення молярних коефіцієнтів поглинання у максимумах знаходяться на рівні 10<sup>4</sup> л·см<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>. Сполука ПП є слабкою основою, що протонується по іміногрупі. Розраховані умовні константи протонування (lgK<sub>p</sub>) становлять 4,7, 5,3, 4,2, і 5,0 у ДМСО, ДМФА, CH<sub>3</sub>CN і ТГФ відповідно.

Чутливість розробленого оптичного зонду до донорів водневого зв'язку використана для кількісного визначення вологості в апротонних розчинниках спектрофотометричним методом. Межа виявлення води (φ(H<sub>2</sub>O), %) у CH<sub>3</sub>CN, ДМСО і ДМФА становить 0,05, 0,15 та 0,14 відповідно.

Запропоновані методики можуть бути використані як альтернатива методу титрування за К. Фішером для кількісного визначення слідів води. Швидкість процедури вимірювання дає можливість запобігти збільшенню вмісту води в пробі за рахунок вологості повітря.

1. Pyrolopyridine derivative as novel optical probe for water determination / Scherban V.V., Vorobiova O.S., Kuleshova O.O., Khilya O.V., Keda T.Ie. / Book of Abstracts // Kyiv Conference on analytical chemistry. Modern Trends 2020. – Kyiv, 2020. – P. 67.

## КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ ЙОНІЗАЦІЇ ДЕЯКИХ 4-ГІДРОКСИСТИРИЛОВИХ БАРВНИКІВ

*Жукова Ю.П.<sup>1</sup>, Снігур Д.В.<sup>2</sup>, Студеняк Я.І.<sup>1</sup>, Чеботарьов О.М.<sup>2</sup>, Бевзюк К.В.<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

88000, Ужгород, вул. Підгірна 46; [yulyazhukova@i.ua](mailto:yulyazhukova@i.ua)

<sup>2</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова

65082, Одеса, вул. Дворянська 2; [270892denis@gmail.com](mailto:270892denis@gmail.com)

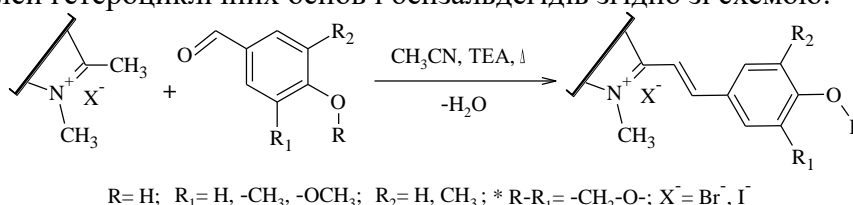
<sup>3</sup>Одеський міжнародний медичний університет

65014, Одеса, вул. Канатна 99; [bevziuk.kateryna@gmail.com](mailto:bevziuk.kateryna@gmail.com)

Мероціанінові барвники привертають увагу спеціалістів різноманітних сфер науки та техніки завдяки своїм унікальним властивостям. Насамперед це зміна кольору внаслідок різноманітних хімічних перетворень: протолітичних, сольватаційних, агрегаційних та інших процесів. Серед мероціанінів значний інтерес завдяки високим молярним коефіцієнтам світлопоглинання викликають 4-гідроксистирилові барвники (ГСБ) – похідні нітрогеновмісних гетероциклічних сполук. Проте їх застосування в практиці хімічного аналізу обмежене, причиною чого є суперечливість, а в деяких випадках й відсутність даних про методи їх синтезу, стан у розчинах та кислотно-основні властивості в широкому діапазоні кислотності середовища.

Мета даної роботи полягає в дослідженні стану ряду 4-гідроксистирилових барвників – похідних індолу, хіноліну, бензотіазолу в водних розчинах кольорометричним методом.

Досліджувані препарати 4-гідроксистирилових барвників (2-[2-(4-гідроксистирил)]-1,3,3-триметил-3*H*-індолю бромід (**I**); 2-[2-(4-гідрокси-3-метоксистирил)]-1,3,3-триметил-3*H*-індолю бромід (**II**); 2-[2-(3,5-диметил-4-гідроксистирил)]-1-метилхінолінію йодид (**III**); 2-[2-(4-гідрокси-3-метоксистирил)]-1,5,6-триметилбензотіазолію йодид (**IV**); 2-(2-бензо[1,3]-діоксол-5-вініл)-1,3,3-триметил-3*H*-індолю бромід (**V**)) синтезовані шляхом конденсації відповідних солей гетероциклічних основ і бензальдегідів згідно зі схемою:



Чистоту та індивідуальність отриманих барвників підтверджено методом тонкошарової хроматографії, а їх структуру методом <sup>1</sup>H ЯМР. Для кольорометричного дослідження кислотно-основних властивостей зареєстровано спектри світлопоглинання водних розчинів досліджуваних барвників, а на основі масиву отриманих даних розраховано величини питомої відмінності кольору. Шляхом аналізу зміни величин питомої відмінності кольору від pH середовища одержано відповідні константи йонізації (таблиця).

**Таблиця.** Константи йонізації (pK<sub>a</sub> і pK<sub>S-H</sub>) і гідроксилування (pK<sub>Г</sub>) 4-гідроксистирилових барвників у водних розчинах (n = 3; P = 0.95)

| Барвник | pK <sub>S-H</sub> | pK <sub>a</sub> | pK <sub>a</sub> * | pK <sub>Г</sub> | pK <sub>Г</sub> * |
|---------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| I       | -                 | 7.2±0.2         | 7.2±0.1           | 12.8±0.1        | 13.1±0.2          |
| II      | -                 | 6.9±0.1         | 6.9±0.2           | 13.0±0.1        | 13.2±0.1          |
| III     | -                 | 8.1±0.2         | 8.3±0.1           | 13.5±0.2        | 13.5±0.2          |
| IV      | 0.8±0.1           | 7.5±0.2         | 7.8±0.1           | 11.9±0.2        | 12.1±0.1          |
| V       | -                 | -               | -                 | 10.5±0.2        | 10.4±0.1          |

\* визначено спектрофотометричним методом

З таблиці, видно, що величини pK<sub>a</sub> визначені методом кольорометрії закономірно узгоджуються з встановленими спектрофотометрично і зростають зі збільшенням основності гетероциклічного фрагменту.

## ІММОБІЛІЗОВАНИЙ АРСЕНАЗО ІІІ ДЛЯ ВІЗУАЛЬНО-ТЕСТОВОГО ВИЗНАЧЕННЯ БАРІЮ

*Шумейко В.О., Зінько Л.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [lera02088@gmail.com](mailto:lera02088@gmail.com)

Визначення вмісту Барію у питній воді актуальною проблемою через його токсичність та здатність викликати алергічні реакції. Підвищений вміст солі у природних питних та мінеральних водах спостерігається, перш за все, в місцях залягання двох мінералів - бариту і витериту, які являють собою, відповідно, сульфат і карбонат барію. Крім того, сполуки нерідко потрапляють у воду природних водойм з промисловими відходами, що надходять з виробництв, які не дотримуються вимог природоохоронного законодавства. Тривале вживання води з підвищеним вмістом сульфатів та карбонатів барію може призвести до патологічних станів, зокрема погіршення роботи дихальних шляхів, підвищення артеріального тиску, зміни кольору рогівки очей і шкірного покриву. Більшість існуючих методик дозволяють визначити барій на рівні кількох ммоль/л. Встановлена ГДК Барію (0,7 мг/л) змушує шукати більш чутливі методики дослідження. Додатковою перевагою методик може бути доступність, простота та можливість використання поза лабораторією на місці пробовідбору. Таким вимогам відповідають візуально-тестові методики, яких для визначення барію розроблено зовсім небагато.

Твердофазний реагент (ТР) на основі високодисперсного аеросилу, модифікованого четвертинною амонієвою сіллю може бути ефективно використаний для розробки зручної візуальної тест-методики визначення барію поза межами лабораторії. Арсеназо ІІІ раніше не використовувався для розробки тест-шкали на барій.

Метою роботи була перевірка можливості розробки кольорової тест-шкали для визначення барію з реагентом Арсеназо ІІІ (Арс).

Матрицею для сорбційного концентрування утвореного в розчині індикаторного комплексу Арс з  $Ba^{2+}$  (ІК) був модифікований диметилдіоктадециламоній хлоридом (ЧАС) адсорбцією на поверхню непоруватого аеросилу (А) з хлороформно-гексанового розчину (ЧАС-А). Сорбцію вивчали у статичному режимі. Досліджена взаємодія в системі «Арс –  $Ba^{2+}$ » та сорбційній системі «Розчин ІК – ЧАС-А», залежно від вмісту Арс та  $Ba^{2+}$  у розчині, кислотності розчину, часу контакту фаз та співвідношення V/m, л/г. Оптимізовано умови вилучення ІК з водного розчину на поверхню ЧАС-А та досліджено природу взаємодії на межі розділу фаз «ЧАС-А –  $IK^+$  у розчині». Отримана ізотерма сорбції ІК на ЧАС-А свідчить про високу спорідненість адсорбату до поверхні сорбенту. В спектрах поглинання сорбенту у тонкому шарі ( $l=1$  мм) спостерігаються зміни, пропорційні вмісту  $Ba^{2+}$  у розчині, що можуть бути покладені в основу розробки сорбційно-спектроскопічної методики визначення барію. Кольори сорбентів змінюються при цьому від рожевого до фіолетово-синього, що дало можливість розробити на цій основі візуально-тестову шкалу для визначення барію. Показано можливість розробки кольорової шкали з широким робочим діапазоном концентрацій.



## **НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

## PHYSICAL CHARACTERIZATION OF OPTIMIZED ACTIVATED CARBON DERIVED FROM PEACH STONES

*Souha.Harabi*<sup>1</sup>, *Sami.Guiza*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Engineering School of Gabes

Omar Ibn El Khattab Street, City of Gabes, Tunisia, 6029; [souhaharrabi20@gmail.com](mailto:souhaharrabi20@gmail.com)

<sup>2</sup> National Engineering School of Gabes

Omar Ibn El Khattab Street, City of Gabes, Tunisia, 6029; [sami\\_guiza@yahoo.fr](mailto:sami_guiza@yahoo.fr)

Activated carbon is usually used as an adsorbant for the elimination of pollutant from aqueous solutions and gases. Its capacity of adsorption is evaluated by physical and chemical analyses. In this work, we will focus on the different methods for the physical study in order to define later the ability of fixing pollutant.

The purpose of this study is to submit different analyses employed for characterizing the optimal activated carbon physically. Added to the measure of specific surface area, and density, the determination of ash and moisture rates were done in order to find out a detailed physical description of activated carbon's structure.

### Literature

[1] Abbas.M; Trari.M. Removal of methylene blue in aqueous solution by economic adsorbent derived from apricot stone activated carbon. *Fibers and Polymers*, **2020**, 21 (4), 810–820

[2] Daroughegi.R and al. Characterization and evaluation of mesoporous high surface area promoted Ni- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO<sub>2</sub> methanation. *Journal of the Energy Institute*, **2020**, 93 (2), 482–495

[3] Ahmed. M. J; Dhedan.S.K. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, **2012**, 9–14

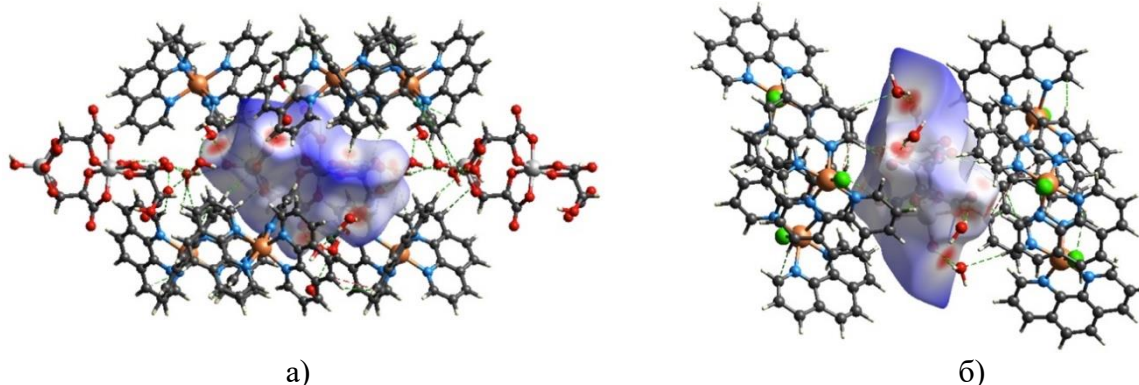
# ФОРМУВАННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ ТАРТРАТОГЕРМАНАТІВ (IV) З КУПРУМ 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОВИМИ КАТІОНАМИ

*Афанасенко Е.В.*

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова  
65082, Одеса, вул. Дворянська 2; [afanasenkoeleonora@gmail.com](mailto:afanasenkoeleonora@gmail.com)

В межах систематичного дослідження молекулярної будови супрамолекулярних тартратогерманатів з 1,10-фенантроліновими, 2,2-біпіридиноними комплексними катіонами 3-d біометалів. Встановлено, що тартратна кислота  $H_4Tart$  у випадку утворення димеру складу  $[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2]^{2-}$  проявляє себе по відношенню до германію(4) як дитопний повністю депротонований ліганд, який зберігається і в аніоні  $[Ge_2(OH)(HTart)(\mu-Tart)_2]^{4-}$  поряд з наявним термінальним  $HTart^{2-}$  [1]. Даний етап дослідження присвячений встановленню закономірностей формування кристалічної будови  $[Cu(Phen)_3]_2[Ge_2(OH)(HTart)(\mu-Tart)_2] \cdot 11H_2O$  (**1**),  $[CuCl(Phen)_2]_4\{[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2]Cl_2\} \cdot 4H_2O$  (**2**) (де Phen – 1,10-фенантролін,  $H_4Tart$  – тартратна кислота), яка є основою для розуміння фізичних, хімічних і біологічних властивостей сполук такого типу, тобто для визначення напрямів їх подальшого практичного застосування. Особливу увагу приділено комплексному вивченню всіх між- і внутрішньомолекулярних взаємодій, в першу чергу - водневих зв'язків та слабших C...H і C...H... $\pi$  контактів, що було досліджено методом поверхонь Хіршфельда в програмі CrystalExplorer 17.5.

Встановлено, що різні тартратогерманатні аніони  $[Ge_2(OH)(HTart)(\mu-Tart)_2]^{4-}$  (**1**) та  $[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2]^{2-}$  (**2**) селективно зв'язуються за допомогою місткових молекул води з катіонами  $[Cu(Phen)_3]^{2+}$  (**1**) та  $[CuCl(Phen)_2]^{1+}$  (**2**). Координаційні поліедри двох атомів германію в **2** – викривлені тригональні біпіраміди, тоді як в **1** термінальний  $HTart^{2-}$  бідентатно координується до одного з атомів германію і утворює октаедр. В **1** молекули води виступають в ролі  $H_2O \dots H_2O$  спейсерів, що поєднують іонізовану карбоксилатну групу  $H_2Tart^{2-}$  з катіоном та OH-лігандом атома германію сусіднього аніона. В сполуці **2** димерні аніони, не зв'язані один з одним та відокремлюються пустотами, упорядкування структури відбувається за рахунок катіонів. У складі сполук **1** та **2** наявні зв'язки C-H...Ge (3.034-3.037Å), а упаковка кристалів структур **1** і **2** визначається наявністю  $\pi$ - $\pi$  стекінг взаємодії в **1**, і утворенням ланцюгів катіонів, що поєднуються симетричними C-H...C водневими зв'язками, - в **2**.



Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніонів сполук **1**(а) та **2**(б)

Двовимірні гістограми – 2D-розгортки поверхонь Хіршфельда, дозволили кількісно оцінити зв'язки в кристалах, та встановити, що найбільший внесок в загальну площу поверхонь аніонів обох сполук вносять зв'язки H...O/O...H та H...H.

[1] Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Afanasenko E. V., Shishkina S. V., D'yakonenko V. V. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **2019**, 45, 496–504.

## CLAY AS AN ACTIVE COMPONENT IN COSMETICS

*Bakaieva O.D.<sup>1</sup>, Paientko V.V.<sup>2</sup>, Matkovsky O.K.<sup>2</sup>, Oranska O.I.<sup>2</sup>, Stolyarchuk N.V.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Vinnitsia National Pirogov Memorial Medical University  
21018, Vinnitsa, St. Pirogova, 56; [olya.bakaieva@gmail.com](mailto:olya.bakaieva@gmail.com)

<sup>2</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry, 02000, Kiev, St. General Naumov, 17

Clays are used in modern medical and pharmaceutical practice as adsorption materials, applications and bandages, hemostatic agents and in dentistry and dermatology. Such widespread use is due to the presence of active centers on the surface, mineralogical composition, thermal characteristics and abrasive properties.

Objects of research: kaolin, pink and white-blue clay were taken because of their market demand and to test them as an active component in cosmetics.

The aim of our study was to determine the characteristics of white-blue, pink clay and kaolin, which are important for the creation of materials of cosmetic purpose (hydrophilicity, interaction with dyes, acid-base properties and surface morphology).

Methods: determination of water absorption, the acid-base properties of 2% medium of suspensions of white-blue, pink clays and kaolin, determination of clay swelling in water and surface morphology of clay, diagnostic determination of the composition of clays by the method of partial staining.

In the course of this research, it was confirmed that the samples of pink, white and blue clays and kaolin belong to the group of kaolin. Weak acidic pH (5-6) of the medium of suspensions of these clays was detected, which is well suited to the weakly acidic pH of the epidermis, which in turn ranges from 4 to 6. The structure of these clays is lamellar.

The identified properties of the studied clays indicate the possibility of using them as an active component in cosmetics, however, they need further research to check compatibility with other components used in cosmetics.

## ВПЛИВ СКЛАДУ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ МАНГАНУ(II) І МАГНІЮ ФОСФАТІВ НА ЙОГО РОЗЧИННІСТЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Бегаль М.М.,<sup>1</sup> Антрапцева Н.М.<sup>1</sup>, Біла Г.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України

03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; [aspirant\\_nubipu@ukr.net](mailto:aspirant_nubipu@ukr.net)

<sup>2</sup>Національний університет харчових технологій

01601, Київ, вул. Володимирська, 68; [bilagalina2017@gmail.com](mailto:bilagalina2017@gmail.com)

Гідратовані середні фосфати двовалентних металів та їх тверді розчини, зокрема мангану і магнію, одержують осадженням в системах типу  $M^{II}SO_4 - M^{II}SO_4 - Na_3PO_4 - H_2O$  ( $M^{II} = Mg, Mn, Co, Zn$ ). Однією з умов, необхідних для реалізації їх спрямованого синтезу, є наявність надійних даних про добуток розчинності індивідуальних фосфатів і твердих розчинів на їх основі.

Величини добутку розчинності (ДР), одержані для  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  і  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  різними авторами, значно відрізняються між собою. Дані про ДР твердого розчину гідратованих фосфатів складу  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  в літературі відсутні.

Мета даної роботи – розрахувати ДР і оцінити термодинамічні характеристики твердого розчину мангану(II) і магнію фосфатів складу  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  ( $0 \leq x \leq 1,00$ ).

Розрахунок добутку розчинності виконували за відомими формулами, використовуючи експериментальні дані про розчинність фосфатів, одержані за двох температур – 298 і 323 К.

Аналіз залежності добутку концентрацій від йонної сили розчинів, встановленої для фосфатів загального складу  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $0 \leq x \leq 1,00$ , свідчить про те, що у разі збільшення рН значення ДК зменшуються. Істинні значення ДР, отримані екстраполяцією кривої  $-\lg DK = f(I)$  на нульову йонну силу розчину, наведено в табл. Там же приведені значення ДР обчислені на підставі експериментальних даних, отриманих при 50°C.

Розрахунок термодинамічних характеристик утворення і розчинення  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  ( $0 \leq x \leq 1,00$ ) виконували, використовуючи отримані значення ДР, відомі формули та термодинамічні характеристики йонів. Одержані результати представлено в табл.

Таблиця – ДР і термодинамічні характеристики розчинення і утворення  
фосфатів  $M^{II}_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  ( $0 \leq x \leq 1,00$ )

| Фосфат                                 | ДР <sub>298</sub>    | ДР <sub>323</sub>    | $\Delta H^0_p$ , кДж/моль | $\Delta G^0_p$ , кДж/моль | $\Delta S^0_p$ , кДж/(моль·К) | $\Delta H^0_f, 298$ , кДж/моль | $\Delta G^0_f, 298$ , кДж/моль | $S^0$ , кДж/(моль·К) |
|--|----------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$             | $5,6 \cdot 10^{-33}$ | $2,5 \cdot 10^{-35}$ | -172                      | 183,7                     | -1193                         | -3890                          | -3614                          | 773                  |
| $Mn_{2,5}Mg_{0,5}(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ | $4,0 \cdot 10^{-32}$ | $1,6 \cdot 10^{-34}$ | -176                      | 178,8                     | -1188                         | -4010                          | -3720                          | 729                  |
| $Mn_2Mg(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$           | $9,0 \cdot 10^{-31}$ | $3,2 \cdot 10^{-33}$ | -180                      | 171,1                     | -1178                         | -4129                          | -3824                          | 682                  |

Аналіз даних таблиці свідчить про те, що під час утворення твердого розчину  $Mn_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  ( $0 < x \leq 1,0$ ) збільшення ступеня заміщення катіонів перехідних металів магнієм (x) супроводжується збільшенням розчинності фосфатів і зменшенням значень потенціалу Гіббса процесу розчинення фосфату ( $\Delta G^0_p$ ), ентальпії та ентропії.



# КООРДИНАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕРБІЦИДУ [2-(4-МЕЗИЛ-2-НІТРОБЕНЗОЇЛ)ЦИКЛОГЕКСАН-1,3-ДІОН] В ЯКОСТІ ЛІГАНДУ З ДЕЯКИМИ 3D-МЕТАЛАМИ

*Березюк О.С., Губіна К.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [olaberezuk@gmail.com](mailto:olaberezuk@gmail.com)

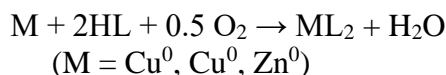
Проблема екологічного використання гербіцидів є безсумнівно найважливішою за останні часи для зменшення антропогенного впливу на навколишнє середовище [1]. Тому одним із основних завдань екологічної хімії є пошук методів мінімізації цього впливу.

Предметом нашого дослідження був обраний гербіцид селективної дії класу сульфурвмісних органічних речовин, який широко використовується в сільському господарстві.

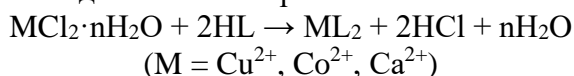
Ця сполука належить до гербіцидів останнього покоління. Його поведінка в навколишньому середовищі активно досліджується. Інформації, щодо його координаційних властивостей в якості ліганду майже відсутня.

Дана робота спрямована на синтез і дослідження нових комплексів 3d-металів загального складу  $ML_2$ ,  $NL = [2-(4\text{-мезил-2-нітробензоїл})\text{циклогексан-1,3-діон}]$ . Зазначені координаційні сполуки було синтезовано двома методами:

1. Методом прямого синтезу:



2. Методом обмінної взаємодії із солями в розчинах:



Одержані комплекси були охарактеризовані за допомогою термогравіметричного аналізу, ІЧ-та ЯМР-<sup>1</sup>H спектроскопій. Структура NaL була вирішена методом РСТА.

Було встановлено, що атом металу координований тридентатно-циклічно двома хелатуючими лігандами через атоми оксигену двох карбонільних груп і сульфонільної групи сусідньої молекули. Для центрального атому Na реалізується КЧ 5. L<sup>-</sup> виступає в ролі ліганду скорпіонатного типу (Рис.1) [2]. Кристалічна структура NaL представляє собою 2D полімер.

Для синтезованих комплексів була передбачена будова (Рис. 2), тип координації та визначений елементний склад.

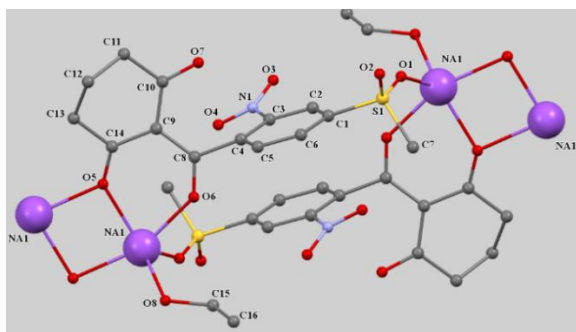


Рис.1. Елементарна комірка сполуки NaL

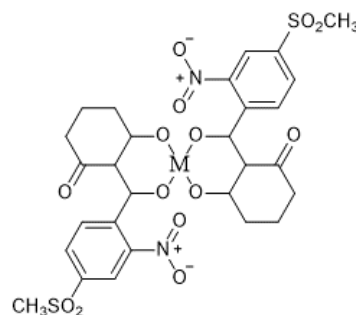


Рис.2. Координація мезотріону з двовалентним металом

[1] Юданова Л.А. Пестициды в окружающей среде. – Новосибирск, 1989, С. 25 – 44.

[2] Olyshevets, I., Ovchynnikov, V., Kariaka, N., Dyakonenko, V., Shishkina, S., Sliva, T. Amirkhanov, V. Lanthanide complexes based on a new bis-chelating carbacylamidophosphate (CAPH) scorpionate-like ligand. *RSC Advances*, **2020**, 10(42), 24808–24816.

## РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНИЙ СКЛАД ЦЕМЕНТНОГО ПИЛУ

*Бугайова В.О., Ігнатенко М.І.*

Харківський національний автомобільно-дорожній університет  
61002, Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25; [m\\_ignatenko@ukr.net](mailto:m_ignatenko@ukr.net)

Одним з основних джерел викидів в атмосферу забруднюючих речовин є цементне виробництво. Важкі метали (ВМ), що надходять у повітря з викидами підприємств, мають токсичні властивості та становлять небезпеку не тільки для навколишнього середовища, а й для населення, що проживає у регіоні. Окрім ВМ в атмосферу можуть надходити миш'як, ртуть і природні радіонукліди (ПРН) [1]. Метою роботи було встановлення хімічного складу цементного пилу за важкими металами і природніми радіонуклідами. Вирішення цих завдань пов'язане з оцінкою впливу цементного виробництва на екологічну ситуацію в регіоні підприємства «Балцем» Харківської області.

Хімічний склад цементного пилу був визначений методами атомно-абсорбційної спектрофотометрії, рентгенофазового аналізу та крапельного електрофорезу. Основними компонентами пилу є оксиди: CaO, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O. Для пилу стадії помелу клінкеру на відміну від пилу печей випалювання характерний підвищений вміст CaO і SiO<sub>2</sub> та різке зниження вмісту Na<sub>2</sub>O і K<sub>2</sub>O. Визначено досить високий вміст ВМ у зразках цементного пилу при значній варіації їх концентрацій, мг/кг: для Cd 0,75-420; Pb 20-4280; Zn 180-2460; Cr 10-190. Високодисперсний пил електрофільтру додатково містить, мг/кг: Mn – 96; Sr – 13800. Виявлені ВМ відносяться до різних класів небезпеки: 1-й – Pb, Zn, Cd; 2-й – Cr; 3-й – Mn, Sr. Коефіцієнт збагачення високодисперсної фракції по відношенню до низькодисперсної складає для Cd 6,2; Pb 10,6; Cu 3,8. Таким чином, виявлено найбільше збагачення дрібних частинок пилу високотоксичними Pb і Cd.

Гамма-спектрометричним методом у складі цементного пилу виявлено радіонукліди уранового і торієвого радіоактивних рядів, а також К-40. Експериментальні дані щодо питомої активності ПРН ( $C_i$ ) наведені в табл. 1. Була розрахована ефективна питома активність ( $C_{\text{еф}}$ ) ПРН за рівнянням [2]:

$$C_{\text{еф}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}$$

Таблиця 1 – Радіонуклідний склад цементного пилу з електрофільтру

| $C_i$ , Бк/кг<br>(внесок, %) |               |               |               |                |                  | $C_{\text{сум.}}$ ,<br>Бк/кг | $C_{\text{еф.}}$ ,<br>Бк/кг |
|------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Pb-214                       | Bi-214        | Ac-228        | Th-232        | Bi-212         | K-40             | 3570,0                       | 313,0                       |
| 8,86<br>(0,2)                | 60,0<br>(1,7) | 24,0<br>(0,7) | 24,0<br>(0,7) | 142,0<br>(4,0) | 3310,0<br>(92,7) |                              |                             |

Присутність у зразку пилу нуклідів Pb-214 і Bi-214 є непрямим свідченням наявності материнського радіонукліда Ra-226. Основний внесок у сумарну активність ( $C_{\text{сум.}}$ ) цементного пилу здійснює К-40 (92,7%). Згідно величини  $C_{\text{еф}}$  ПРН (менше 370 Бк/кг) досліджуваний цементний пил відноситься до I класу радіаційної небезпеки будматеріалів, які можуть використовуватися в будівництві без обмежень [2].

Результати роботи можуть бути використані для забезпечення екологічного моделювання міграції важких металів і ПРН, а також для розробки природоохоронних заходів.

### Література

[1] Клименко, М.О.; Залеський, І.І. *Техноекология: підручник*; Херсон: ОЛДІ ПЛЮС, **2017**, 348 с.

[2] *Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97)*; К.: МОЗ, **2003**, 159 с.

# ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF A COPPER(II) CHLORIDE DIMER WITH $\alpha$ -IMINOPYRIDINE LIGAND

Vasylieva S.M.<sup>1</sup>, Buvaylo E.A.<sup>2</sup>, Vassilyeva O.Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",  
37 Prospect Peremohy, Kyiv 03056, Ukraine; [s.vasylieva@kpi.ua](mailto:s.vasylieva@kpi.ua)

<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
64/13 Volodymyrska str., Kyiv 01601, Ukraine; [vassilyeva@univ.kiev.ua](mailto:vassilyeva@univ.kiev.ua)

$\alpha$ -Iminopyridine Schiff base ligands whose nitrogen atoms are perfectly placed to act cooperatively in cation binding are electronically similar to classic bipyridines. Metal complexes of the latter have shown remarkable properties in photochemistry, photophysics, electrochemistry, molecular devices and machines [1]. However, substitution reactions at the bipyridine backbone to tune the desired properties of the resulting complexes are challenging from a synthetic viewpoint and  $\alpha$ -iminopyridines serve an attractive alternative in this respect.

The new copper(II) complex  $[\text{CuLCl}_2]_2$ , where L is a product of Schiff base condensation between methylamine and 2-pyridinecarbaldehyde, is built of discrete centrosymmetric dimers with the Cu...Cu separation being 3.43 Å. The coordination about the Cu<sup>II</sup> ion can be described as distorted square pyramidal with the two N atoms from the bidentate chelate L [average Cu–N = 2.03 Å] and two Cl atoms [average Cu–Cl = 2.26 Å] in the basal plane. The apical bond to another Cl atom is significantly elongated at 2.61 Å. In the crystal, the loosely packed dimers are arranged in stacks propagating along the *a*-axis direction.

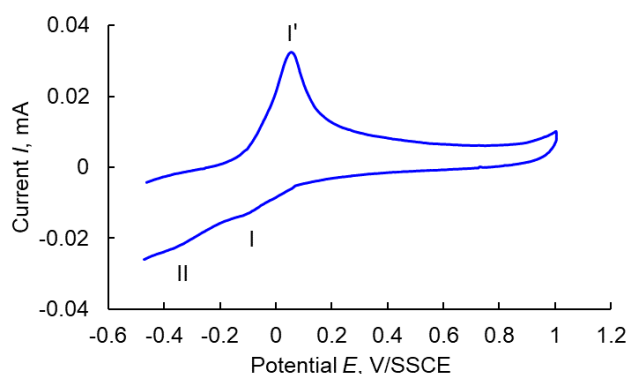
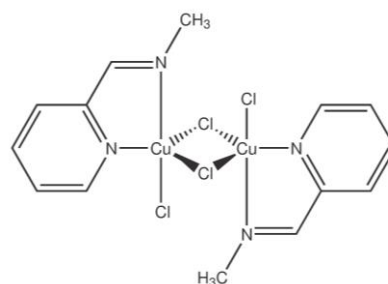


Fig. 1. Cyclic voltammogram of  $[\text{CuLCl}_2]_2$ , 0.1 mM in methanol mixed with 0.1 M acetate buffer (pH 4) and  $\text{NaClO}_4$  (70:28:2) as supporting electrolyte at a glassy carbon electrode and Ag/AgCl as a reference electrode (scan rate:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ).

$[\text{CuLCl}_2]_2$  is redox active in  $\text{CH}_3\text{OH}$  solution and shows a cyclic voltammetric response in the potential range of  $-0.12 - 0.047 \text{ V}$  ( $E_{1/2} = -0.037 \text{ V vs SSCE}$ ), which is assignable to the reduction peak of  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  (Fig. 1). The complex exhibits quasi-reversible behaviour as indicated by the non-equivalent current intensity of cathodic and anodic peaks ( $i_c/i_a = 0.422$ ) and a large separation between them (167 mV) [2]. Since  $\text{Cu}^{\text{I}}$  prefers to be four-coordinate, the irreversibility of the  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  couple may be due to the dissociation of the dimers in solution.

Reduction of copper(I) to copper(0) is associated with the irreversible peak II at  $-0.36 \text{ V vs SSCE}$ . The latter process causes removal of the metal centre from the complex molecule.

The resulting free ligand undergoes reduction at about  $-0.8 \text{ V}$ , which is superimposed with the reduction peak of the solvent, as is evident from the comparison between the cyclic voltammograms of  $[\text{CuLCl}_2]_2$  and supporting electrolyte methanol solutions.

## References

- [1] Balzani, V., Bergamini, G., Marchioni, F., Ceroni P. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 1254–1266.
- [2] Crutchley, R. J., Hynes, R., Gabe, E. J. *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4921–4928.

# СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ БІДЕРНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З ТЕТРАДЕНТАТНИМИ БІС-ХЕЛАТУЮЧИМИ СУЛЬФОНІЛАМІДОФОСФАТАМИ

*Варжель Н.Р., Олишевець І.П.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [varzhel13@gmail.com](mailto:varzhel13@gmail.com)

Координаційні сполуки лантаноїдів вже широко використовуються у сучасних технологіях і розглядаються як перспективні сполуки для створення нових матеріалів, що можуть знайти своє застосування в різних галузях науки та виробництва. Фосфорильовані сульфаміди (САФ ліганди) – це великий клас амполідентатних лігандів, які можна розглядати як структурні аналоги  $\beta$ -дикетонів, що мають низку певних переваг при створенні люмінесцентних сполук і матеріалів.

В рамках цієї роботи було синтезовано та досліджено ряд координаційних сполук загальними формулами  $(\text{NHEt}_3)_2[\text{Ln}_2(\text{L}^{1,2})_4]$ ,  $[\text{Ln}_2(\text{L}^{1,2})_3(\text{phen})_2]$ , де  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$ . Одержані сполуки мають вигляд аморфних порошків, які практично не розчиняються у більшості полярних (окрім ДМФА та ДМСО) та неполярних розчинників. Забарвлення комплексів відповідає такому для гідратованих іонів лантаноїдів.

Структурні формули лігандів:

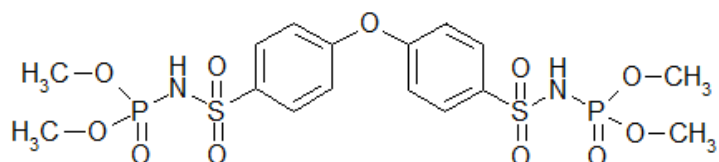


Рис.1. Тетраметил[оксібіфеніл-4,4'-діїлди(сульфоніл)]діамідофосфат ( $\text{H}_2\text{L}^1$ ).

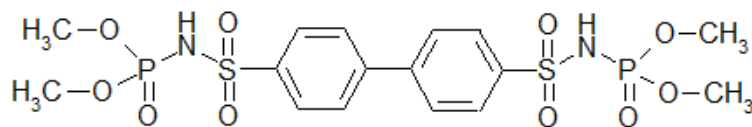


Рис.2. Тетраметил[оксібіфеніл-4,4'-діїлди(сульфоніл)]діамідофосфат ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ).

З метою встановлення способу координації було знято ІЧ спектри солі ліганду та комплексів. В ІЧ спектрах координаційних сполук, порівняно із спектрами лігандів, спостерігається низькочастотний зсув  $\nu(\text{SO}_2)$  та  $\nu(\text{PO})$ , що пояснюється зменшенням кратності зв'язків  $\text{S}=\text{O}$  та  $\text{P}=\text{O}$ , внаслідок координації лігандів. Це можна вважати доказом бідентатної координації ліганду через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп. У ПМР спектрах діаманітних комплексів лантану спостерігається незначний слабкопольний зсув сигналів порівняно з аналогічними сигналами в спектрах лігандів. Це можна пояснити явищем магнітного дезекранування відповідних ядер внаслідок перерозподілу електронної густини та виникнення  $\pi$ -спряження у депротонованому хелатному циклі. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрі синтезованих сполук складу  $(\text{NHEt}_3)_2[\text{La}_2(\text{L}^{1,2})_4]$  з'являються два додаткові сигнали, що відповідають метиловим та метиленовим протонам триетиламонію. Крім того, в ПМР спектрах сполук з триетиламонієм з'являються уширені сигнали в області 9.31 – 9.33 м.ч., що відповідає сигналу від  $\text{NH}$ -протона в складі катіону. В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах різнолігандних комплексів складу  $[\text{La}_2(\text{L}^{1,2})_3(\text{phen})_2]$  з'являються додаткові сигнали, що відповідають протонам 1,10-фенантроліну. Аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів вказує на мольне співвідношення  $(\text{L})^- : \text{phen}$ , що дорівнює 3 : 2 і відповідає запропонованому складу координаційної сполуки.

## ДО ПРОБЛЕМИ ВИВЧЕННЯ ХІМІЇ АКТИНОЇДІВ ЯК ШТУЧНО СИНТЕЗОВАНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

*Вовченко М.М.<sup>1</sup>, Камінський О.М.<sup>1</sup>, Тітов Ю.О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Житомирський державний університет імені Івана Франка  
10008, Житомир, вул. В. Бердичівська, 40; [vovchenkoallo19@gmail.com](mailto:vovchenkoallo19@gmail.com)

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [alexkamin@ukr.net](mailto:alexkamin@ukr.net)

Актиноїдами називають родину з 14 хімічних елементів, що займають місце в VI періоді періодичної таблиці після Актинію. Хімія актиноїдів перш за все пов'язана з ядерними реакціями, оскільки дана родина металів є радіоактивними елементами. Також потрібно врахувати те, що більшість елементів цієї родини синтезовано штучно за допомогою ядерних реакцій (так звані, трансуранові елементи) [1].

Як зазначає автор [2], для описання процесів, що протікають у ядрі атомів, використовують спрощені механізми або моделі їх протікання. Вони задовільно описують головні характеристики хімії ядерних процесів того чи іншого типу і дозволяють проводити лише наближені розрахунки.

Однак, однією з проблем вивчення хімії актиноїдів, яка виникає у студентів при записі ядерних реакцій, є проблема правильної інтерпретації даних продуктів ядерного синтезу.

З метою більшого зацікавлення здобувачів вищої освіти темою та покращення розуміння матеріалу ми пропонуємо використати історичний та хімічний підходи при створенні розрахункових задач на ядерні реакції.

Наприклад, ось така задача. Цей хімічний елемент було відкрито ще у 1940 році групою американських вчених на чолі з Гленом Теодором Сиборгом шляхом взаємодії U(238) з дейтерієм (в процесі реакції утворюються нейтрони). Цікаво те, що даний елемент водночас є і «мирним», і «руйнівним», оскільки ним зацікавилися не лише промисловці, але й військові. Одного разу один військовий генерал викликав до себе на аудієнцію вченого, Нобелівського лауреата Сиборга і почав, підвищуючи голос, йому кричати щось на кшталт: «Що Ви взагалі можете знати про властивості цього елемента?» на що хімік спокійно відповів, що саме він його і відкрив. Знайти що це за елемент та написати ядерну реакцію його синтезу.

Задачі такого плану пропонується використовувати при викладанні такої освітньої компоненти як Історія хімії.

### Література

[1] Степаненко, О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських, В.М., Іванов, С.В. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студ. вищ. навч. закл.: у 2-х ч., Ч. 2: Київ: Пед. преса, 2000.

[2] Ніцук, Ю.А. Ядерна фізика. Навчальний посібник для студентів фізичних факультетів університетів: Одеса, 2008.



## ГІДРАЗИДНІ КЛАТРОХЕЛАТИ ФЕРУМУ(IV) ЯК ТЕКТОНИ ДЛЯ СИНТЕЗУ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА МЕТАЛ-ОРГАНІЧНИХ КАРКАСІВ

*Гусак А.О.<sup>1</sup>, Плутенко М.О.<sup>1</sup>, Фрицький І.О.<sup>1</sup>, Шова С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [gusak.alina.9e1@gmail.com](mailto:gusak.alina.9e1@gmail.com)

<sup>2</sup> Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, 700487 Iasi, Romania

Гексагідрозидні макробіциклічні сполуки заліза(IV) можуть бути отримані методом темплатного синтезу при взаємодії солей заліза(III), оксалодігідрозиду та формальдегіду у лужних водних розчинах.<sup>1</sup> В цих клатрохелатах (Рис. 1, а) спостерігається ефективна термодинамічна стабілізація ступеня окиснення +4, так що, наприклад, залізо(IV) утворюється у водному розчині під дією кисню повітря вже у ході темплатного синтезу. Практично необмежена стійкість у часі цих сполук дозволила використати їх в якості каталізаторів в реакції фотокаталітичного розкладу води, які за своїми функціональними характеристиками (TON, TOF) суттєво перевищують аналогічні каталізатори на основі моноядерних сполук заліза.<sup>2</sup>

Гексагідрозидні клатрохелати заліза(IV) також характеризуються іншою важливою особливістю: наявністю шести вакантних карбонільних атомів кисню та шести вакантних гідрозидних атомів азоту. При цьому взаємне розташування вакантних донорних атомів призводить до формування (O, O') та (N, O) екзо-хелатних вузлів, потенційно зданих до координації йонів металів (Рис. 1, а). Ця структурна особливість, у поєднанні зі стійкістю клатрохелатів у розчинах, дозволяє розглядати їх як перспективні конструкційні блоки для синтезу координаційних полімерів та метал-органічних каркасів. Нами було синтезовано три сполуки цього типу: 1D полімер  $\{Co(H_2O)_2[Fe(L-6H)]\}_n$ , 2D каркас  $\{La(H_2O)_2[Fe(L-6H)]\}_n$  та 3D каркас  $\{Sr(H_2O)_2[Fe(L-6H)]\}_n \cdot 7nH_2O$  та досліджено їх будову методом рентгеноструктурного аналізу. В усіх структурах спостерігається (O, O')-хелатна координація додаткових іонів металів через оксамідні атоми кисню. La-вмісний полімер виявляє шарувату структуру, утворюючи канали розміром 7 x 7 та 10.5 x 10.5 Å, розташовані паралельно осі c (Рис. 1, б).

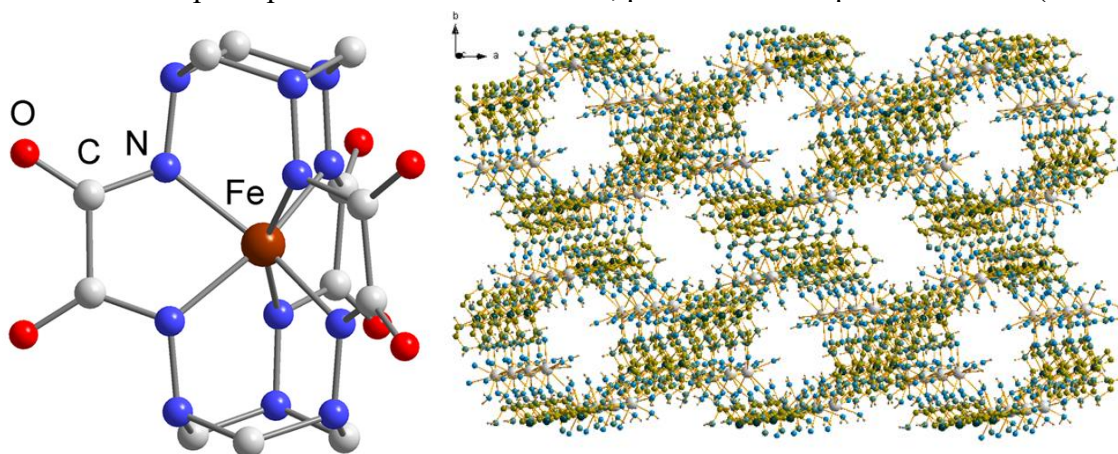


Рис. 1. (а) Молекулярна будова макробіциклічного аніону  $[Fe(L-6H)]^{2-}$ ; (б) Просторова будова координаційного полімеру  $\{La(H_2O)_2[Fe(L-6H)]\}_n$ .

[1] Tomyň, S., Shylin, S.I., Bykov, D., Ksenofontov, V., Gumienna-Kontecka, E., Bon, V., Fritsky, I.O. *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 14099.

[2] Shylin, S.I., Pavliuk, M.V., D'Amario, L., Mamedov, F., Sá, J., Berggren, G., Fritsky, I.O. *Chem. Comm.*, **2019**, 55, 3335.

## ПРИНЦИПИ ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ КАТІОННОЇ ТА АНІОННОЇ ПІДГРАТОК КАЛЬЦІЙ ФОСФАТУ АПАТИТОВОГО ТИПУ

*Данильчук Д.О., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [Spead390@gmail.com](mailto:Spead390@gmail.com)

На сьогодні актуальним є розробка ефективних біоматеріалів для ортопедії. В даному аспекті значної уваги привертають кальцій фосфати апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група  $R\bar{6}_3/m$ ), а також аналоги на його основі, що зумовлено їх високою біосумісністю та нетоксичністю. Фосфати кальцію демонструють позитивну взаємодію з живою тканиною та можливістю хімічного зв'язування з кістковою тканиною вздовж контактуючої поверхні. Одним із способів впливу на властивості таких матеріалів є їх модифікування катіонами та аніонами різної природи, що дозволяють покращити біологічну активність матеріалу, а також надавати антимікробних властивостей.

Метою роботи було встановлення особливостей формування хімічномодифікованих (іонами натрію, калію, цинку та карбонат-аніоном) кальцій фосфатів у водних розчинах за кімнатної температури, а також впливу карбонатної компоненти на утворення фаз апатитового типу.

У роботі приведено результати дослідження особливостей формування фосфатів кальцію з водних розчинів систем  $\text{Ca}^{2+}\text{-M}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$  ( $\text{M}^+ - \text{Na, K}$ ) та  $\text{Ca}^{2+}\text{-M}^+\text{-Zn}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$  ( $\text{M} - \text{Na, K}$ ) при змінному вмісті катіону лужного металу та карбонат-аніону. А саме, розглядалися такі співвідношення вихідних компонентів, що передбачали наступні склади кінцевих продуктів взаємодії:  $\text{Ca}_{10-2x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_{0.5}$  ( $x = 0,1, 0,2, 0,5, 1,0$ ),  $\text{Ca}_{10-x}\text{M}^{1.0,2}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y$  ( $y = 0,5, 0,75, 1,0, 1,5$ ), а також цинк-модифікованих фосфатів  $\text{Ca}_{10-0.2-x}\text{Na}_{0.2}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y$ , що містили різні кількості цинку ( $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, y = 0.75$ ) чи карбонату ( $x = 0.4, y = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ). В подальшому синтезовані зразки нагрівали до температури  $600\text{ }^\circ\text{C}$  з метою інтеркаляції домішкових йонів в структуру кальцій фосфатів.

За даними порошкової рентгенографії встановлено, що фазовий склад одержаних зразків залежить від природи домішкового іону (калій, натрій чи цинк), співвідношення компонентів  $\text{Ca}:\text{M}^1:\text{P}:\text{C}$  у вихідному розчині, а особливо карбонату. Так, для водних розчинів систем  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$  та  $\text{Ca}^{2+}\text{-K}^+\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$  формування фосфатів кальцію апатитового типу відмічено для натрію при усіх досліджених співвідношеннях  $\text{Ca}_{10-2x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_{0.5}$  ( $x = 0,1, 0,2, 0,5, 1,0$ ), а для калію – лише для зразка складу  $\text{Ca}_{8,25}\text{K}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{CO}_3)_{0,5}$ , у решті випадків формуються суміші апатитової та вітлокітової фаз. Така відмінність може бути зумовлена у суттєвішій різниці у розмірах між катіонами кальцію та калію у порівнянні з натрієм. Це сприяє дестабілізації структури апатитового типу по мірі збільшення кількості калію за однакового вмісту карбонат-аніону і формуванню суміші фаз. Для натрій та калійвмісних систем встановлено, що зростання кількості карбонатної компоненти у вихідному розчині сприяє формуванню фази апатитового типу.

Слід відмітити, що для зразків загального складу  $\text{Ca}_{10-0.2-x}\text{Na}_{0.2}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y$ , які містили різні кількості іонів цинку ( $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, y = 0.75$ ) чи карбонату ( $x = 0.4, y = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) встановлено формування фаз на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ , що належать до гексагональної сингонії, просторова група  $R\bar{6}_3/m$  (apatитовий структурний тип).

Дослідження активності синтезованих натрійвмісних фосфатів у фосфатному буфері виявило підвищення їх активності по мірі збільшення кількості карбонату у складі (зростання рН від 7,45 до 8,7 для зразку зі співвідношенням  $\text{P/C}=3$ ), що свідчить про їх часткове розчинення впродовж 30 днів та перспективи застосування їх в ортопедії для інженерії кісткової тканини.

# ОПТИМАЛЬНА КОНЦЕНТРАЦІЯ $\text{H}_2\text{O}_2$ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ГЛИБОКОГО ОКИСНЕННЯ НА ФОТОКАТАЛІЗАТОРІ $\text{TiO}_2$

*Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; [danyliuk.nazariy@gmail.com](mailto:danyliuk.nazariy@gmail.com)

Титан (IV) оксид із кристалічною модифікацією анатазу знайшов широке застосування як фотокаталізатор серед найвідоміших напівпровідників [1]. Титан (IV) оксид має ряд переваг перед іншими напівпровідниками: хімічна стабільність, низька вартість та висока фотокаталітична активність.

Основними окислювачами у фотокаталітичних реакціях є гідроксильні, пероксидні та гідропероксидні радикали. Швидкість фотокаталітичного гетерогенного процесу залежить від модифікації поліморфу  $\text{TiO}_2$  (анатаз, рутит або брукіт), питомої поверхні каталізатора, природи активних центрів, глибини проникнення світла та кислотно-основних властивостей фотокаталітичної системи. Рутит – це термодинамічно стабільна фаза діоксиду титану за нормальних умов, анатаз і брукіт є термодинамічно метастабільні і можуть легко переходити в стабільну фазу рутиту під час термічної обробки.

Пероксид водню  $\text{H}_2\text{O}_2$  – широко відомий окисник навколишнього середовища через відсутність шкідливого впливу. Огляд літератури щодо застосування  $\text{H}_2\text{O}_2$  показав, що він має багато переваг: можливість його використання у водопідготовці, він відносно стабільний, а його практичне застосування не вимагає складного обладнання (як, у випадках з хлором та ультрафіолетовим опроміненням). Крім того, слід зазначити, що залишкова концентрація пероксиду водню сприяє процесам аеробного біологічного очищення, і, на відміну від залишкового хлору,  $\text{H}_2\text{O}_2$  відіграє позитивну роль у природних водах.

В роботі визначено, що повна деградація модельного барвника Родаміну Б (РБ) може бути досягнута шляхом обробки зразків барвника УФ-випромінюванням у присутності  $\text{H}_2\text{O}_2$  (окислювач) та  $\text{TiO}_2$  (фотокаталізатор). Тому основним завданням цієї роботи, було дослідження впливу різних параметрів на швидкість фотодеградації РБ, а саме: i) концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ii) маси фотокаталізатора ( $\text{TiO}_2$ ); iii) концентрації барвника (РБ); iv) часу УФ-випромінювання.

В результаті досліджень знайдено оптимальні умови для деградації РБ. Барвник продемонстрував максимальний ступінь деградації 97.59 % при концентрації барвника 25 мг/л,  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 10 ммоль/л,  $\text{TiO}_2$  - 30 мг і часу УФ-опромінення 45 хв. Визначено, що при високих концентраціях РБ (100 мг/л) фотоактивність зменшується, що пов'язано з адсорбованими молекулами барвника на поверхні фотокаталізатора, які блокують його активні центри. А надлишок кількості  $\text{TiO}_2$  (50 мг) здатний блокувати УФ-випромінювання і зменшувати ступінь фотокаталітичної деградації РБ.

Кінетичні криві були записані за допомогою смартфона і описані моделлю першого порядку, в результаті чого були визначені експериментальні константи фотохімічних реакцій. Кількісне визначення концентрації РБ ґрунтується на вимірюванні кольору камерою смартфона, а для обробки результатів аналізу використовується колірна система RGB. Значення коливаються в діапазоні від 0.0164 до 0.0650 для РБ (5 мг/л) та від 0.0236 до 0.0864 для РБ (25 мг/л). Представлені результати показали, що фотокаталітична система на основі УФ-випромінювання /  $\text{H}_2\text{O}_2$  /  $\text{TiO}_2$  є ефективним способом руйнування барвника РБ.

## Література

[1] Pino, E., Calderón, C., Herrera, F., Cifuentes, G., Arteaga, G. Photocatalytic Degradation of Aqueous Rhodamine 6G Using Supported  $\text{TiO}_2$  Catalysts. A Model for the Removal of Organic Contaminants From Aqueous Samples. *Front. Chem.*, 2020, 8, 1–12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00365>.

## ПРЯМИЙ СИНТЕЗ БІЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСУ КУПРУМУ(II) НА ОСНОВІ 3,5-ДИЗАМІЩЕНОГО АСИМЕТРИЧНОГО ПІРАЗОЛУ

*Довжик А.А., Виноградов О.С., Павленко В.О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [arturdovzhik589@gmail.com](mailto:arturdovzhik589@gmail.com)

У результаті окисного розчинення порошку металічної міді в присутності  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у ацетонітрильному розчині етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилату (HL) синтезовано біядерний комплекс складу  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ . Монокристали продукту, придатні для рентгеноструктурного аналізу, отримали з прозорого зеленого ацетонітрильного розчину осадженням парами гексану в ізольованій ємності.

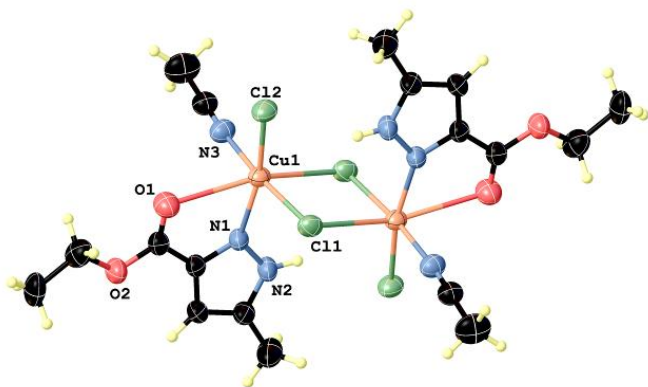
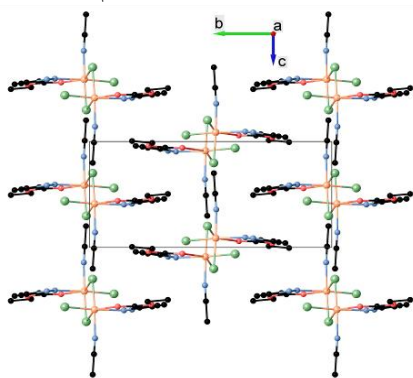
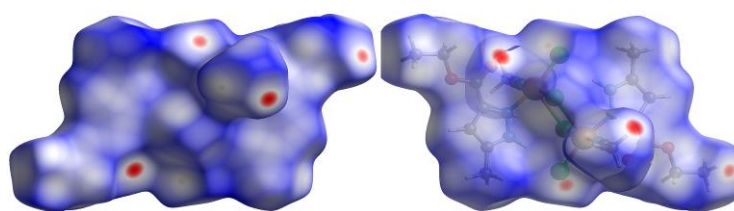


Рис. 1. Молекулярна будова  
 $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$

трьох атомів хлору – одного термінального та двох місткових. Бідентатний спосіб координації піразолу реалізується за рахунок наявності донорних атомів (O1) у заміснику піразольного кільця. У результаті такої координації утворюється практично плоский п'ятичленний хелатний цикл.



1



2

Рис. 2. Кристалічна структура  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{HL})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$  (1)  
та карта з функцією  $d_{\text{norm}}$ , нанесена на молекулярну поверхню Хіршфельда (2)

Молекулярна будова стабілізується водневими зв'язками  $\text{N-H} \cdots \text{Cl}$ . У кристалічній структурі площини чотиричленних металоциклів розташовані перпендикулярно осі *b*.

Для детального дослідження кристалічної структури та міжмолекулярних контактів було проведено аналіз поверхні Хіршфельда. Ідентифіковано 12 коротких контактів (до 2,8 Å). Серед них чотири  $\text{C-H} \cdots \text{O}$  та вісім  $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$  контактів. Синтезовану сполуку досліджено за допомогою ІЧ спектроскопії та елементного (CHN) аналізу.



## СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ $K_2BiPMoO_8: Eu, Gd$

*Зозуля В.О., Тереміленко К.В., Слободяник М.С., Неділько С.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [zozuliauniv@gmail.com](mailto:zozuliauniv@gmail.com)

Каркасні складнооксидні сполуки на основі фосфатів, молібдатів та вольфраматів привертають значну увагу в якості неорганічних люмінофорів для потреб сучасних світлодіодів білого світіння [1]. Одним із найбільш відомих способів виготовлення таких матеріалів є контрольоване легування певної кристалічної матриці йонами рідкісноземельних катіонів з наступною оптимізацією кількості введеного активатора і оптичних характеристик. В представленій роботі досліджено процеси формування твердих розчинів  $K_2BiPMoO_8$ , що леговано від 1,0 до 30 %  $Eu^{3+}$  при фіксованому вмісті  $Gd^{3+}$  1 %.

Синтез проводили твердофазною взаємодією стехіометричних кількостей  $Bi_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $KPO_3$ ,  $K_2CO_3$  та  $Eu_2O_3$ . Кожну шихту ретельно перетирали до гомогенності, пересипали у фарфорові тиглі та ставили в піч при температурі  $500^\circ C$  на 24 години. Надалі температура піднімалася з кроком в  $50^\circ C$  з перешихтовкою на кожній стадії до досягнення  $650^\circ C$ . Отримані полікристалічні зразки охарактеризовано СЕМ, порошковою рентгенографією, ІЧ та люмінесцентною спектроскопією.

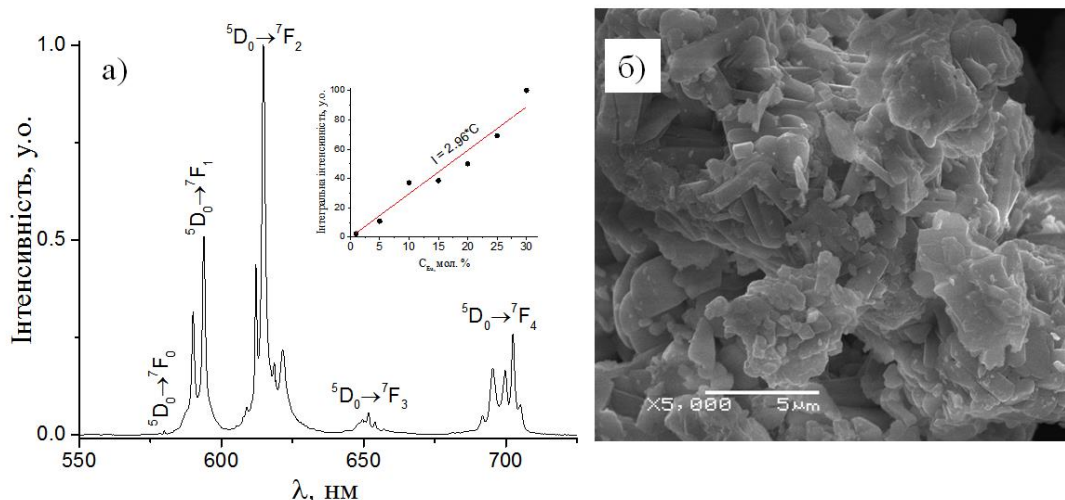


Рис. 1. а) Спектр фотолюмінесценції  $K_2Bi_{0,89}Gd_{0,01}Eu_{0,10}(PO_4)(MoO_4)$ , одержані при  $\lambda_{36} = 473$  нм,  $T = 300$  К. Вставка: залежність інтегральної інтенсивності від концентрації європію(III) та б) мікрофотографія отриманих кристалітів.

Одержані з використанням лазерного збудження спектри фотолюмінесценції зразків серії  $K_2Bi_{0,99-x}Gd_{0,01}Eu_x(PO_4)(MoO_4)$  містять виключно смуги випромінювальних переходів  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$  в іонах  $Eu^{3+}$  (рис. 1а). При цьому збільшення концентрації європію(III) призводить до зростання інтенсивності кожної зі смуг, як наслідок, концентраційне гасіння фотолюмінесценції не спостерігається при збільшенні вмісту європію(III) в межах від 1 до 30 мол. %. Розмір зерен кристалітів при цьому змін не зазнає (Рис.1б). Зважаючи на те, що смуга переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  домінує в одержаних спектрах, можна говорити про використання цієї сполуки як червоного люмінофору.

[1] Mariselvam, K., & Liu, J. Synthesis and luminescence properties of  $Eu^{3+}$  doped potassium titanotelluroborate (КТТВ) glasses for red laser applications. *Journal of Luminescence*, **2021**, 230, 117735.



## КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВИХ ФОСФІДІВ $Tm_5Pd_9P_7$ І $Lu_5Pd_9P_7$

*Каричорт О.Р., Гамівка Г.Ю., Жак О.В.*

Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6/8; Oksana.Karychort@lnu.edu.ua

Тернарні сполуки на основі рідкісноземельних та перехідних металів – це постійні магніти, каталізатори деяких хімічних процесів, матеріали, які застосовують у роботі лазерів, термоелектричних перетворювачів, атомних батарей, ядерних реакторів, тому викликають значне зацікавлення з боку дослідників. Незважаючи на це, потрійні системи, що містять рідкісноземельний метал (РЗМ), паладій та фосфор залишаються незначно дослідженими. Ізотермічні перерізи діаграм стану побудовано лише для систем Er-Pd-P [1] та Yb-Pd-P [2], натомість в інших системах синтезовано лише окремі тернарні фосфіди РЗМ і паладію, зокрема, найменше тернарних сполук виявлено у системах з участю тулію та лютецію.

Нашою метою був пошук нових тернарних фосфідів паладію у системах з важкими рідкісноземельними металами та вивчення їхньої кристалічної структури.

Для синтезу зразків порошки вихідних компонентів зважували у відповідних стехіометричних співвідношеннях, ретельно перемішували та пресували у брикети, які запаювали у вакуумовані кварцові ампули та спікали у муфельній печі, поступово нагріваючи до 1070 К, протягом 5-7 діб. Для ліпшої гомогенізації охолоджені зразки перетирали та знову спікали за температури 870 К, а потім гартували у холодній воді, не розбиваючи ампул. Тривалість відпалу становила не менше 1000 год. Дифрактограми порошку для проведення рентгенівського фазового і структурного аналізів отримували за допомогою автоматичного дифрактометра STOE STADI P на відфільтрованому  $CuK_{\alpha 1}$ -випромінюванні. Усі обчислення виконували за допомогою комплексу програм WinCSD.

У результаті проведених досліджень підтверджено існування за температури 870 К відомого тернарного фосфіду  $Yb_5Pd_9P_7$  із кристалічною структурою власного типу, яку раніше вивчено методом монокристала [2], та вперше синтезовано два нових ізоструктурних фосфіди з участю тулію та лютецію. Для сполук з Tm та Yb уточнено координати атомів у кристалічній структурі та параметри їхнього теплового зміщення рентгеноструктурним методом полікристала (структурний тип  $Yb_5Pd_9P_7$ , просторова група P-6):

**$Tm_5Pd_9P_7$**   $a = 0,99785(2)$  нм,  $c = 0,39512(4)$  нм,  $R_I = 0,0418$ ;  $R_P = 0,0909$ ;  $wR_P = 0,1299$ ;

**$Yb_5Pd_9P_7$**   $a = 0,99873(2)$  нм,  $c = 0,39439(1)$  нм,  $R_I = 0,0611$ ;  $R_P = 0,0991$ ;  $wR_P = 0,1744$ ;

**$Lu_5Pd_9P_7$**   $a = 0,99934(7)$  нм,  $c = 0,39207(1)$  нм.

Кристалічна структура типу  $Yb_5Pd_9P_7$  є надструктурою до відомого типу  $Zr_2Fe_{12}P_7$  і відрізняється від нього заміщенням у одній кристалографічній позиції 3к атома перехідного металу на атом Ітербію, що приводить до зміни складу сполуки та добре узгоджується зі величинами міжатомних віддалей у структурі [2]. Синтезовані нами тернарні фосфіди  $Tm_5Pd_9P_7$  та  $Lu_5Pd_9P_7$  є новими представниками структурного типу  $Yb_5Pd_9P_7$  у системах з важкими рідкісноземельними металами.

[1] Зелінська, М. В. Синтез, кристалічна структура та властивості тернарних пніктидів у системах Er-{Ni, Pd}-{P, As, Sb} та споріднених з ними. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2007.

[2] Будник, С. Л. Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук в системах {Ce, Yb}-{Co, Ni}-P та деяких споріднених. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львів, 2002.

## СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТІВ ТА МОЛІБДАТІВ ЦЕРІЮ(III)

*Климишина К.Є., Тереміленко К.В., Слободяник М.С.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [katherineklm11@gmail.com](mailto:katherineklm11@gmail.com)

Оксидні сполуки церію володіють значними перспективами як основи новітніх світлодіодів [1] та каталізаторів фотолізу води [2]. Потенціал каркасних сполук на основі фосфатів, молібдатів та гідридних структур може значно розширитися завдяки встановленню закономірностей формування каркасів на основі Ce(III), Ce(IV) та їх контрольованого співіснування. Представлена робота присвячена дослідженню утворенню фосфатів та молібдатів церію у комбінованих розплавах, що містять молібдати, фосфати та фториди.

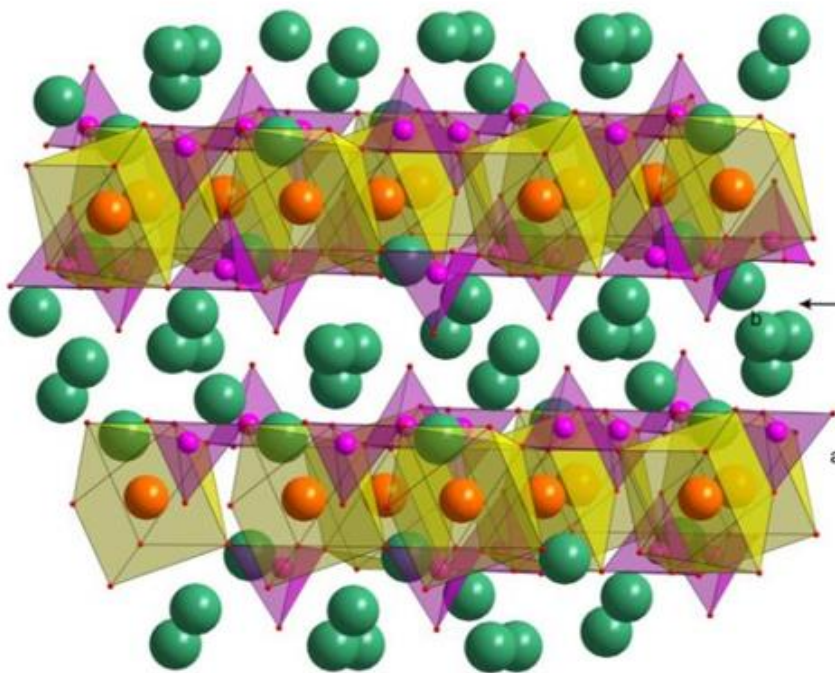


Рис. 1. Кристалічний мотив  $K_3Ce(PO_4)_2$ .

Встановлено, що вирішальним фактором у стабілізації певного каркасу є співвідношення лужного металу до каркасоутворюючого оксиду. Так, формування фосфату  $K_3Ce(PO_4)_2$  спостерігається при умові  $K/P > 1,5$ , а області формування  $M^I Ce(MoO_4)_2$  звужується від  $Li/Mo = 0,5-1,5$  до  $K/Mo = 0,6-1,2$ . При заміні вихідного розплаву від молібдатних до молібдатно-фторидних спостерігається зміна полів кристалізації відповідних шеліто-подібних молібдатів. Отримані закономірності можуть бути використані для цілеспрямованого синтезу інших складнооксидних сполук церію та оптимізації легування інших сполук церієм(III) як активатором.

### Література:

[1] Pawade, V. B., Zanwar, A., Birmod, R. P., Dhoble, S. J., Koao, L. F. Optical and bandgap study of rare earth doped phosphate phosphor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2017**, 28 (21), 16306-16313.

[2] Prymak, I., Prymak, O., Wang, J., Kalevaru, V. N., Martin, A., Bentrup, U., Wohlrab, S. Phosphate Functionalization of  $CeO_2-ZrO_2$  Solid Solutions for the Catalytic Formation of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide. *ChemCatChem*, **2018**, 10 (2), 391-394.

# СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ З НОВИМ КАФ ЛІГАНДОМ – ДИМЕТИЛ(3-НІТРО-4-ХЛОРОБЕНЗОЇЛ)АМІДОФОСФАТОМ

*Климович Д.М., Труш В.О., Каряка Н.С., Амірханов В.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [denis.klimovich.00@gmail.com](mailto:denis.klimovich.00@gmail.com)

Привабливі магнітні та люмінесцентні властивості лантаноїдів (III) обумовлюють широкий спектр практичного використання їх координаційних сполук. Тому синтез та вивчення нових сполук такого типу є актуальною задачею для сучасних вчених в галузі координаційної хімії.

Для створення люмінофорів на основі йонів лантаноїдів необхідним є ретельний підбір лігандів, що володіють «ефектом антени», оскільки самі йони лантаноїдів (III) цікаві саме за рахунок люмінесценції, зумовленої внутрішньо конфігураційними  $f \rightarrow f$  переходами, які є забороненими по Лапарту, а тому малоінтенсивні. Перспективними лігандами для сенсibilізації люмінесценції є карбаціламідодифосфати (КАФ)<sup>[1]</sup>, які окрім гарного переносу енергії з ліганду на метал також володіють біологічною активністю<sup>[1]</sup>, що може бути цікавим для створення протиракових препаратів (оскільки самі лантаноїди активно використовуються цій галузі)<sup>[2]</sup>.

З метою одержання нових люмінесцентних сполук лантаноїдів нами було одержано та випробовано як ліганд новий карбаціламідодифосфат - диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідодифосфат (HL, рис. 1).

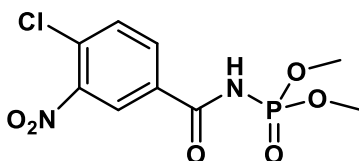
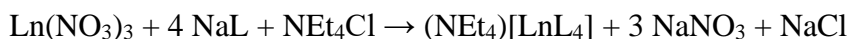


Рис. 1. Структурна формула диметил(3-нітро-4-хлоробензоїл)амідодифосфату (HL).

Одержано координаційні сполуки складу  $(\text{NEt}_4)[\text{LnL}_4]$  (де Ln = La – Yb) відповідно до схеми:



Синтезовані сполуки охарактеризовані методами ІЧ та ЯМР спектроскопії. Методом ІЧ спектроскопії встановлено, що ліганди координуються до іонів лантаноїдів у бідентатний хелатуючий спосіб. Методом ЯМР спектроскопії підтверджено співвідношення  $[\text{L}]^- : [\text{NEt}_4]^+ = 4:1$ . Термічну стійкість комплексів Ce (III) та Gd (III) досліджено методом термогравіметрії та встановлено, що комплекси термічно стійкі до близько 200 °С.

## Література:

[1] Amirkhanov, V., Ovchinnikov, V., Trush, V., Gawryszewska, P., Jerzykiewicz, L., Gawryszewska, P. (ed). Powerful new ligand systems: carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH). In *Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology*; P.Gawryszewska, P.Smolenski, Eds.; NOVA Publishers, New York, 2014, Chapter 7, pp.199 – 248.

[2] Kostova, I. Lanthanides as Anticancer Agents. *Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents*. 2005, 5(6), 591–602.

## THE COMPOSITION OF COPRECIPITATION PRODUCTS OF COBALT AND MAGNESIUM PHOSPHATES

*Kravets V.A.<sup>1</sup>, Antraptseva N.M.<sup>1</sup>, Bila G.N.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>National university of Life and Environmental Sciences of Ukraine

03041, Kyiv, Heroiv Oborony Str., 15; [aspirant\\_nubipu@ukr.net](mailto:aspirant_nubipu@ukr.net)

<sup>2</sup>National university of Food Technologies

01601, Kyiv, Volodymyrska Str., 68; [bilagalina2017@gmail.com](mailto:bilagalina2017@gmail.com)

Work carried out in terms of diversification of hydrated phosphates that contain in their composition two different cations whose contents can be purposely changed. Thereby are changing width limits in their physico-chemical and exploitation characteristics.

The aim of this work – to determine the composition and chemical nature of coprecipitation products of cobalt(II) and magnesium phosphates.

The coprecipitation of cations  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  was carried out under conditions that provide the formation of the middle hydrated of phosphates. Specific conditions of precipitation of chose the by determination results in separate series of experiments depending on the composition of the solid phase from the main process parameters. pH of the reaction solutions change, using as precipitator of aqueous solutions of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  or their mixture  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=2:1$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4 = 1:1$ .

Correlation in the initial solution  $n = \text{P}/\sum\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$  maintained equal 0.67 – stoichiometric necessary for the formation of average of phosphates of divalent metals. Correlation of cations  $K = \text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  was varied within the range of 25.0 to 1.5. Concentration of the solutions was changed in the range of 0.05 – 0.25 mol/l, the deposition temperature in the range of 50–75 °C.

The results of complex analyzes of the solid phase showed that at values  $K=\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+}=25.0-1.6$  to be precipitation of middle phosphate as octahydrate. They containing cations ( $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ). The content of cations can be changed within wide limits of the variation of composition of the initial reagents (table). The general formula of phosphate what precipitated has the form of  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

On the chemical nature the synthesized phosphates are limited as a solid solution of substitution. The region is it's of homogeneity of using as a precipitator  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1:1$  is a maximum and can be  $0 < x \leq 1.00$ . The saturated solid solution what formed under these conditions has the composition of  $\text{Co}_{2.0}\text{Mg}_{1.0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Table – The dependence of composition of phosphates  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $0 < x \leq 1.00$ , from the correlation  $K=\text{Co}/\text{Mg}$  in consisting of initial reagents (precipitator is  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1:1$ ).

| Correlation<br>$K = \text{Co}/\text{Mg}$ , mol | <i>The composition of the solid phase</i> |      |       |                  |  |
|--|---|------|-------|------------------|--|
|  | Chemical, mass. %                         |      |       |                  | Phase  |
|  | Co  | Mg   | P     | H <sub>2</sub> O |  |
| 25.0   | 41.77                                     | 0.54 | 13.62 | 15.86            | $\text{Co}_{2.9}\text{Mg}_{0.1}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  |
| 9.0  | 40.15                                     | 1.35 | 13.50 | 15.92            | $\text{Co}_{2.75}\text{Mg}_{0.25}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  |
| 4.0  | 37.48                                     | 2.74 | 14.22 | 16.23            | $\text{Co}_{2.51}\text{Mg}_{0.49}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  |
| 2.5  | 34.70                                     | 4.13 | 14.31 | 16.63            | $\text{Co}_{2.27}\text{Mg}_{0.73}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  |
| 1.6  | 31.36                                     | 5.83 | 14.87 | 17.26            | $\text{Co}_{2.0}\text{Mg}_{1.0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  |
| 1.5  | 28.49                                     | 8.36 | 15.79 | 17.02            | The mechanical mixture of two phases: $\text{Co}_{2.0}\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |

If the used as a precipitator an aqueous solution of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , then the range of homogeneity of solid solution  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  is  $0 < x \leq 0.54$  or  $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4 = 2:1$  is  $0 < x \leq 0.70$ .

Trying to get Co(II)-Mg phosphate of octahydrate with content magnesium larger than 5.83 wt. % ( $K=\text{Co}^{2+}/\text{Mg}^{2+} < 1.6$ ) leads to the precipitation of a mechanical mixture of two crystalline phases.

## ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ВІДХОДІВ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Даценко В.В., Краснопольська С.І.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет  
61002, Харків, вул. Я. Мудрого, 25; [dacenkovita14@gmail.com](mailto:dacenkovita14@gmail.com)

В наш час особливо складну проблему технолого-екологічного та санітарно-гігієнічного характеру представляють стічні води і шлами гальванічних виробництв, що накопичуються на машинобудівних підприємствах [1]. Відходи гальванічних виробництв є одним з найбільш токсичних відходів, головними забруднювачами яких є важкі метали [2]. Хімічний склад відпрацьованих електролітів і шламів гальванічних виробництв коливається у досить широких межах і залежить від призначення і технологічних параметрів процесів виробництва. Однак є набір обов'язкових компонентів – сполуки важких металів, які представляють реальну екологічну загрозу через високу токсичність, а тому заслуговують більш детального вивчення [3].

Мета: запропонувати науково-методичні підходи оцінки ступеня екологічної безпеки відходів гальванічного виробництва для навколишнього природного середовища. Завдання: в лабораторних умовах змодельовати систему «Гальваношлам – природний об'єкт» і провести оцінку її санітарно-токсикологічних властивостей за розробленою методикою.

Представлена в роботі методика оцінки санітарно-токсикологічних властивостей відходів гальванічних виробництв дозволяє оцінити небезпеку гальваношламів як одного з видів промислових відходів, що містять важкі метали, за наступними напрямками: визначення хімічного складу, виявлення розчинних мінералів, оцінка міграційної, біологічної активності та фітотоксичності іонів важких металів, що надходять з гальваношламів до ґрунту. За допомогою хімічних, фізико-хімічних і біологічних методів дослідження проведено оцінку санітарно-токсикологічних властивостей змодельованої системи «Гальваношлам – природний об'єкт» за розробленою методикою на прикладі модельного мідно-цинкового шламу. Визначено мінерали, що містять важкі метали і які при тривалій взаємодії з навколишнім середовищем можуть утворити легкорозчинні токсичні сполуки. Вивчено водно-міграційну активність іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Zn}^{2+}$ , що входять до складу гальваношламів. Досліджено особливості розподілу і міграції важких металів у ґрунтах після забруднення їх гальваношламом. Визначено основні кількісні показники потенційної фітотоксичності гальваношламів. Імовірнісний прогноз небезпеки гальваношламів для навколишнього природного середовища за пропонованою методикою може бути застосований природоохоронними і проектними організаціями при проведенні агроекологічного моніторингу, а також при виборі та плануванні місць розміщення відходів.

### Література:

[1] Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні за 2013 р. за даними Міністерства екології та природних ресурсів України. *Матеріали з сайту Міністерства екології та природних ресурсів України* [Режим доступу: [www.menr.gov.ua/docs/activity-dopovidi/NacDopovid](http://www.menr.gov.ua/docs/activity-dopovidi/NacDopovid) 2013], 2013, 284.

[2] Закон України «Про загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами», 14 вересня 2000, № 1947-III.

3. Даценко, В.В. Решение экологических проблем при утилизации компонентов сточных вод гальванических производств. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2012, 6/10(60), 33–38.



## АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІЙ-ЦИНКОВИХ ФЕРИТІВ

*Ланчук І.В., Мислін М.В., Татарчук Т.Р.*

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; [ivannalapchuk@gmail.com](mailto:ivannalapchuk@gmail.com)

Шпінельні ферити активно вивчаються у світі, оскільки володіють магнітною сприйнятливістю. Широкий спектр властивостей феритів загальної формули  $MeFe_2O_4$  дозволяє використовувати дані сполуки в якості пігментів, магнітних матеріалів, адсорбентів та каталізаторів. На сьогодні актуальним є дослідження феритів як адсорбентів, які забезпечать вирішення проблем, що стосуються якості води та її очищення від важких металів. Нікель в результаті промислових виробництв часто потрапляє у водойми і являється поширеним забруднювачем стічних вод. Токсичні і канцерогенні катіони нікелю мають негативний вплив на здоров'я населення, тому їх видалення із води є важливим завданням. Таким чином, метою даного дослідження є визначення адсорбційних властивостей  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  по відношенню до  $Ni^{2+}$ .

Магнітні частинки загальною формулою  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  (де  $x = 0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$ ) синтезували методом золь-гель автогоріння. Для визначення сорбційних властивостей магній-цинкових феритів по відношенню до катіонів нікелю застосовували розчин  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  з концентрацією від 5 до 50 мг/л. Наважки феритів (100 мг) з розчинами солі  $Ni^{2+}$  перемішували, витримували добу, згодом вимірювали концентрацію  $Ni$  після адсорбції на спектрофотометрі. Вимірювання  $C_0$  і  $C_{екв}$  йонів нікелю ґрунтувалось на взаємодії солі  $Ni$  з реактивом Чугаєва, в результаті чого утворювалась комплексна сполука малиново-червоного забарвлення.

Така методика дозволила розрахувати адсорбційну ємність зразків і ефективність видалення  $Ni^{2+}$ . Побудовано ізотерми адсорбції, які показали, що найбільш активним адсорбентом для видалення катіонів нікелю є  $Mg_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ , його максимальна сорбційна ємність становить 8,20 мг/г ( $C = 50$  мг/л). Ізотерми описали моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радускевича. Отримані значення всіх зразків  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  найкраще узгоджуються з моделлю Ленгмюра, про що свідчать високі значення  $R^2$  (0,990 – 0,997). Це означає, що молекули речовини сорбуються на активних центрах сорбенту моношаром і не взаємодіють з поверхнею шпінелей. Модель Фрейндліха в порівнянні з Ленгмюра не достатньо добре узгоджується з експериментальними результатами. Модель Дубініна-Радускевича використовувалась для повноцінної характеристики адсорбції. Визначено параметр вільної енергії, який продемонстрував, що природа взаємодії адсорбенту і адсорбату є хімічною ( $E > 16$  кДж/моль).

Ефективність видалення важких металів розраховувалась як різниця початкової і рівноважної концентрації нікелю, поділена на початкову концентрацію. Визначено, що відсоток спадає від 93,17% ( $C = 5$  мг/л,  $Mg_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ ) до 21,47 % ( $C = 50$  мг/л,  $MgFe_2O_4$ ). Найбільший % видалення  $Ni(II)$  спостерігається на поверхні  $Mg_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  (93,17 % при концентрації 5 мг/л).

## АНТИМІКРОБНІ ПОВЕРХНІ: ІНЖЕНЕРІЯ І ЗАСТОСУВАННЯ

*Ланчук І.В., Татарчук Т.Р., Лопачук Л.В.*

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; [ivannalapchuk@gmail.com](mailto:ivannalapchuk@gmail.com)

Бактерії та віруси є найбільш поширеними, незамінними організмами в навколишньому середовищі. Мікроорганізми забезпечують кругообіг елементів у природі, а саме кисню, нітрогену, фосфору, заліза. Їх використання найрізноманітніше – застосовуються у харчовій, фармацевтичній, нафтовій галузях, що говорить про їх користь для населення. Однак не всі мікроби мають позитивний вплив на природу. Як приклад, всім відомо, що віруси та бактерії є причиною серйозних та масштабних захворювань, які несуть загрозу для здоров'я тварин та людей і завдають значних економічних збитків для всіх країн. Дана проблема не втрачає актуальності, адже утворення пандемій продовжує впливати на всі аспекти життя. Таким чином, постає питання, яке полягає в розробці і дослідженні матеріалів, що характеризуються антимікробними властивостями і зменшують стрімке поширення патогенів. Оскільки найбільш поширений спосіб передачі мікробів здійснюється через поверхні матеріалів, предметів, що контактують із великою кількістю людей, то доцільно буде створювати умови, при яких поширення інфекцій буде зменшуватись.

Антимікробні поверхні постають хорошою альтернативою при вирішенні даного питання, тому дослідження нових антивірусних та антибактеріальних матеріалів становить важливе значення для науковців. Розглянуто велику кількість наукових досліджень, які показують, що численні експерименти проводяться для визначення біоцидної дії матеріалів на основі неорганічних металів, а саме Ag та Cu. Срібло та мідь мають хороші антимікробні властивості, тому, щоб детально зрозуміти як діє метал та його сполуки на віруси чи бактерії пропонуються різні варіанти механізмів антимікробної дії. Втрата цілісності клітинних мембран після взаємодії із металевими частинками та йонами, генерація вільних радикалів активних форм кисню (синглетний молекулярний кисень  $^1\text{O}_2$ , супероксидний радикал  $\text{O}_2^{\cdot-}$  та  $\cdot\text{OH}$  – гідроксильний радикал), пошкодження білків, ліпідів, дезоксирибонуклеїнових кислот (ДНК) – одні з поширених причин інактивації та загибелі патогенних клітин. Саме такі механізми спричиняють загибель мікробів на забруднених поверхнях.

Речовинами, які здійснюють інактивацію мікроорганізмів за допомогою фотокаталізу є діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ) та оксид цинку ( $\text{ZnO}$ ).  $\text{TiO}_2$  є одним із найбільш популярних фотокаталізаторів, який має хорошу фотоокислювальну здатність під дією УФ-випромінювання. Такий каталізатор є нетоксичним, хімічно стабільним та стійким. Оксид титану володіє антимікробними властивостями і при наявності світла у житлових та робочих середовищах може бути потенційним біоцидним матеріалом. В даному випадку, дезінфекція здійснюється за допомогою АФК, які утворюються на поверхні фотокаталізатора внаслідок окисно-відновних реакцій. Як показав літературний огляд, антимікробна дія як діоксиду титану, так і оксиду цинку залежить від морфології частинок, структурних характеристик, виду бактерій чи вірусів (*S. aureus*, *E. coli*, вірус грипу А H1N1, SARS-CoV-2, поліовірус, респіраторно-синцитіальний вірус (RSV)), концентрації матеріалу, часу проходження фотокаталізу, джерела опромінення. Для аналізу фотокаталізаторів в роботах застосовувались такі методи дослідження як: СЕМ, ТЕМ, ЕДС, атомно-емісійна та ІЧ – спектроскопії, методи визначення біоцидної і фотокаталітичної активності.

Покриття на основі Ag, Cu,  $\text{TiO}_2$ , ZnO можуть знешкоджувати до 100% інфекційних мікробів, що доводить про їх ефективні дезінфікуючі властивості.

## ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЇ КОЛАГЕНОВИХ ПЛІВОК З НАНОЧАСКАМИ ДІОКСИДУ ЦЕРІЮ

*Ластовецька Л.О., Шидловська О.А.*

Київський національний університет технологій та дизайну  
01011, Київ, вул. Немировича-Данченка, 2; [liudmyla.last@gmail.com](mailto:liudmyla.last@gmail.com)

Наночастки діоксиду церію володіють протипухлинною, антибактеріальною, противірусною, антиоксидантною активністю [1]. Саме тому розробка препаратів на їх основі є актуальною. Колаген — фібрилярний білок, що міститься в сухожиллях, шкірі, судинних стінках, хрящах та кістках [2]. Його використовують в системах доставки ліків, в основах для губок при лікуванні опіків та ран, в гелевих композиціях в поєднанні з ліпосомами для пролонгованої дії ліків, в тканинній інженерії, включаючи заміну шкіри, кісток, судин та клапанів [3]. Метою даної роботи є формування колагенової плівки в композиції з наночастками діоксиду церію та дослідження його антибактеріальної активності.

В роботі використовували наночастки діоксиду чотирьохвалентного церію діаметром 4-8 нм, синтезованим Щербаковим зі співавторами [4]. Колаген отримували методом знезолування та кислотного осадження з відходів шкіряного виробництва. В лунки планшета вносили водний розчин колагену, після чого додавали наночастки діоксиду церію в різних концентраціях (від 0,01 мкМ до 0,1 мМ), підсушували отриману композицію в термостаті СТ-50С (UOSlab®) протягом години. Для перевірки антибактеріальних властивостей отриманої композиції вирощували *E. coli*, *K. pneumoniae*, *S. aureus* та клінічні штами *S. aureus* 1377, *S. aureus* 1560, *S. aureus* 1536, *S. aureus* 519, *S. aureus* 190 на середовищі Nutrient Agar (NA, HiMedia Ltd) протягом ночі та додавали культури в співвідношенні 1:10 до композицій. Інкубували протягом доби при 37°C, відмивали дистильованою водою, фіксували 0,1 %-вим розчином кристалічного фіолетового, відмивали та екстрагували фарбник 96 %-им етанолом. Вимірювали оптичну густину при довжині хвилі 540 нм.

Результати дослідження вказують на ефективну антибактеріальну дію наночасток діоксиду церію в складі композиції з колагеном. Найефективніша концентрація проти *S. aureus* та клінічних штамів 1377, 560, 1536, 519 та 190 є 0,1 мМ — відсоток живих клітин становить від 0,5 до 52,6 %. Для бактерій *E. coli* та *K. pneumoniae* дана концентрація має активуючу дію, що потребує додаткових досліджень. Проти штаму *S. aureus* 1560 наночастки діоксиду церію проявляють токсичність у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій — 2,2-15,7 % живих клітин. Для *E. coli* та *K. pneumoniae* найтоксичнішими концентраціями є 10 мкМ та 1 мкМ відповідно — 70,4 [70,3; 7,4]% та 50,7 [50,5; 50,8]% живих клітин.

Отримані результати вказують на те, що наночастки діоксиду церію можуть бути ефективно використані в композиції з колагеновими плівками, проте встановлення найефективнішої концентрації потребує подальших досліджень.

[1] Sarnatskaya, V., Shlapa, Y., Yushko, L., Shton, I., Solopan, S., Ostrovska, G. Nikolaev, V. Biological activity of cerium dioxide nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **2020**, 108 (8), 1703-1712.

[2] Wang, C., Brisson, B. K., Terajima, M., Li, Q., Han, B., Goldberg, A. M., Han, L. Type III collagen is a key regulator of the collagen fibrillar structure and biomechanics of articular cartilage and meniscus. *Matrix Biology*, **2020**, 85, 47-67.

[3] Zhu, S., Yuan, Q., Yin, T., You, J., Gu, Z., Xiong, S., Hu, Y. Self-assembly of collagen-based biomaterials: preparation, characterizations and biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, **2018**, 6 (18), 2650-2676.

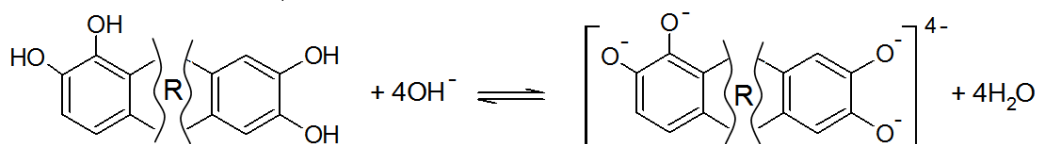
[4] Щербаков, А. Б., Иванов, В. К., Жолобак, Н. М., Иванова, О. С., Крысанов, Е. Ю., Баранчиков, А. Е., Третьяков, Ю. Д. Нанокристаллический диоксид церия-перспективный материал для биомедицинского применения. *Биофизика*, **2011**, 56 (6), 995-1015.

# МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ $\text{Ag}^+$ ЙОНІВ СИНТЕТИЧНИМИ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ

*Литвин В.А., Запорожець А.В.*

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
18002, Черкаси, бульв. Шевченка, 81; [litvin\\_valentina@ukr.net](mailto:litvin_valentina@ukr.net)

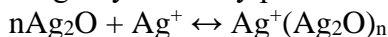
Досконале знання механізму реакції відновлення  $\text{Ag}^+$  йонів синтетичними гуміновими речовинами (ГР) [1], що приводить до формування наночастинок срібла, сприятиме створенню технології направлено одержання наноматеріалів із заданими каталітичними, оптичними та терапевтичними властивостями. На основі даних потенціометричного моніторингу витрати  $\text{Ag}^+$  йонів в процесі синтезу наночастинок срібла, запропоновано механізм формування та росту наночастинок срібла, стабілізованих синтетичними ГР. У зв'язку з відомою складністю структури ГР, можливі процеси, що відбуваються при формуванні наночастинок срібла, моделювалися з використанням фрагментів ГР з тими групами, які беруть безпосередню участь у процесі синтезу. Встановлено, що при введенні в систему надлишку луку, гідроксид йони ( $\text{OH}^-$ ) нейтралізують синтетичні ГР, що схематично можна зобразити наступним чином (R – фрагмент синтетичних ГР):



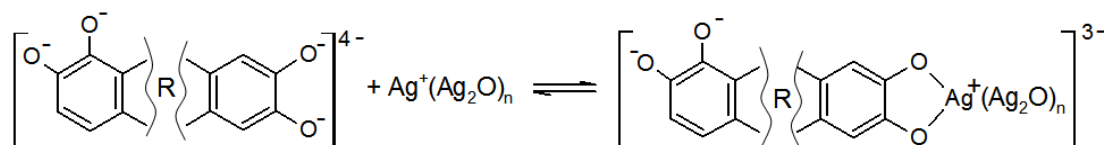
Одночасно з цим відбувається взаємодія між  $\text{Ag}^+$  та  $\text{OH}^-$  йонами, що приводить до формування мікрофази  $\text{Ag}_2\text{O}$ , поверхня якої при контакті з водою гідратується з утворенням поверхневого гідроксиду  $\text{AgOH}$  і на ній мають місце наступні рівноваги:



Тому на поверхні мікрочастинок  $\text{Ag}_2\text{O}$  у водному розчині завжди є адсорбовані  $\text{Ag}^+$  іони:



Аніони синтетичних гумінових речовин утворюють поверхневий комплекс з хемосорбованими на поверхні мікрочастинок  $\text{Ag}_2\text{O}$  іонами  $\text{Ag}^+$



Точки поверхні мікрофази, де відбулася координація відновника, стають центрами протікання окисно-відновного процесу, наслідком якого є утворення нейтральних атомів  $\text{Ag}^0$ . Основними відновлюючими групами в структурі синтетичних ГР є фенольні групи, які окиснюються до хінонних груп. В ході окиснювально-відновних процесів також можливий розрив ароматичних кілець в структурі синтетичних ГР та окиснення Карбону до найвищого ступеня окиснення +4. Це супроводжується виділенням  $\text{CO}_2$ , присутність якого в отриманих колоїдах була підтверджена експериментально потенціометричним титруванням. Після повного розчинення мікрофази  $\text{Ag}_2\text{O}$  відбувається відновлення  $\text{Ag}^+$  іонів з розчину на поверхні вже сформованих наночастинок срібла. Продуктом цієї реакції є наночастинок срібла, стабілізовані хемосорбованими на їх поверхні синтетичними ГР.

## Література:

[1] Litvin, V.A., Minaev, B.F. Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity. *Spectrochim. Acta*, **2013**, 108, 115-122.

## ОСОБЛИВОСТІ ЗАМІЩЕННЯ В КАТІОННІЙ ПІДГРАТЦІ КАЛЬЦІЙ ФОСФАТУ ВІТЛОКІТОВОГО ТИПУ

*Малюк М.В., Струтинська Н.Ю., Слободяник М.С.*  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [malukmax@gmail.com](mailto:malukmax@gmail.com)

Фосфати кальцію вітлокітового структурного типу ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) є перспективними сполуками, що привертають значний інтерес для використання в ортопедії для регенерації кісткової тканини. Матеріали на основі  $\beta$ -модифікації фосфату кальцію, завдяки близькості їх складу до кісткової тканини не викликають реакцій відторгнення, а також швидкого розчинення у біологічних середовищах відносять до біоактивних. Тому розвиток і вдосконалення технології виготовлення наноструктурованих кальцій фосфатів є важливим напрямком сучасних досліджень, що дозволяють значно розширити можливості оперативного лікування захворювань опорно-рухового апарату.

Метою представленої роботи було з'ясування особливостей хімічного модифікування катіонної підґратки  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий структурний тип) іонами натрію, калію та цинку, а також комбінаціями іону лужного металу та цинку в умовах осадження з водного розчину при кімнатній температурі. Методика експерименту передбачала змішування розчину, що містив суміш нітратів кальцію, натрію (калію чи цинку, а також їх комбінації) з розчином гідрофосфату амонію. Після перемішування гетерофазної системи впродовж 40 хв, з неї випаровували воду і одержаний твердий залишок ретельно перетирали та нагрівали до температури 600 °С (на протязі 3 годин). Після чого зразки ретельно перетирали та аналізували.

Здійснено синтез зразків розрахованого складу:  $\text{Ca}_{10,5-x}M^I_x(\text{PO}_4)_7$ , де  $x = 0,2, 0,4, 0,6$  та  $0,8$ , ( $M^I - \text{Na}, \text{K}$ ) та  $\text{Ca}_{10,5-y}M^{II}_y\text{Na}_{0,4}(\text{PO}_4)_7$ ,  $x = 0,2, 0,4, 0,8, 1,0$  ( $M^{II} - \text{Mg}, \text{Zn}$ ). За даними порошкової рентгенографії встановлено вплив співвідношення компонентів на фазовий склад продуктів взаємодії. Так, у системі  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-PO}_4^{3-}$  у розрізі співвідношення  $\text{Ca}^{2+}:\text{Na}^+ = 10,4:0,2$ , синтезовано зразок, що складається на 40% мас з фази на основі гідроксиапатиту, а для значення  $\text{Ca}^{2+}:\text{Na}^+ = 10,1:0,8$  з фази вітлокітового типу з домішкою фази апатитового типу (менше 10% мас.). Слід зазначити, що нагрівання цього зразка при температурі 950 °С на протязі 4 годин призводить до формування монофазного кальцій фосфату вітлокітового типу. Ці результати вказують, що при значному вмісті іонів натрію у вихідному розчині прослідковується його вплив на структуроутворення каркасу вітлокітового типу, що значно пришвидшується з підвищенням температури. У випадку калійвмісної системи, формування монофазного модифікованого кальцій фосфату вітлокітового типу реалізується лише за значення  $\text{Ca}^{2+}:\text{K}^+ = 10,1:0,8$ . В даному випадку відмічається вплив природи лужного металу на особливості гетеровалентного заміщення катіонів кальцію іонами одновалентних металів в каркасі вітлокітового типу.

З метою покращення механічних властивостей матеріалів на основі кальцій фосфатів створюють різні композиції на їх основі з полімерами. В роботі синтезований натрійвмісний кальцій фосфат зі співвідношенням  $\text{Ca}^{2+}:\text{Na}^+ = 10,1:0,8$  використаний для одержання композитних матеріалів з природним полімером Альгінатом натрію (у кількості 20, 30 та 50 мас% Альгінату натрію). Встановлено, що найвище значення модуля Юнга 558 МПа характерне для зразка, що містив 20 мас% Альгінату натрію.

Таким чином, знайдено умови одержання модифікованих натрійвмісних кальцій фосфатів вітлокітового типу та розроблено на їх основі композитні матеріали з Альгінатом натрію, що характеризуються високим значенням модуля Юнга. Це передбачає перспективи їх використання для розробки матеріалів для ортопедії зі спеціальними механічними властивостями.



## АНТИБАКТЕРІАЛЬНА ДІЯ АЗИТРОМІЦИНУ В СКЛАДІ КОЛАГЕНОВОГО НОСІЯ

*Маслак В.І., Шидловська О.А.*

Київський національний університет технологій та дизайну  
01011, Київ, вул. Немировича-Данченка, 2; [vbelfayr@gmail.com](mailto:vbelfayr@gmail.com)

Азитроміцин — напівсинтетичний антибіотик, перший представник підкласу азалідів, які дещо відрізняються за структурою від класичних макролідів. Азитроміцин одержаний модифікацією 14-членних макролідів шляхом включення атома азоту в лактонне кільце між 9 і 10 атомами вуглецю. Це антибактеріальний засіб широкого спектра дії, діє бактериостатично, пригнічує синтез білка, сповільнює ріст і розмноження бактерій, у високих концентраціях виявляє бактерицидний ефект [1]. Він здатен накопичуватися у високих концентраціях в клітині, володіє вираженою селективністю у вогнищі запалення до таких збудників захворювання, як *S. pneumoniae*, *H. influenzae*, *M. catarrhalis*, *S. aureus* [2]. Також азитроміцин має виражену антибактеріальну активність проти бактеріальних біоплівочок, зокрема утворюваних пародонтопатогенною мікрофлорою [3]. Саме тому азитроміцин може бути використаний як активна антибактеріальна речовина для розробки колагенових мазей та гелів для лікування контамінованих ран та опіків.

Метою даної роботи є перевірити антимікробну активність азитроміцину в складі колагенового носія на тестових та клінічних штаммах бактерій.

В роботі використовували колагенові носії з азитроміцином в концентраціях 1 мг/мл, 5 мг/мл та 10 мг/мл. В лунки планшета вносили водний розчин колагену з азитроміцином, підсушували в термостаті СТ-50С (UOSlab®) протягом години. Для перевірки антибактеріальних властивостей використовували *E. coli*, *K. pneumoniae*, *S. aureus* та клінічні штами *S. aureus* 1377, *S. aureus* 1560, *S. aureus* 1536, *S. aureus* 519, *S. aureus* 190, вирощені на середовищі Nutrient Agar (NA, HiMedia Ltd) протягом ночі та додавали в лунку у співвідношенні 1:10. Інкубували протягом доби при 37°C, відмивали дистильованою водою, фіксували 0,1 %-вим розчином кристалічного фіолетового. Фарбник екстрагували 70 %-им етанолом. Визначали оптичну густину при довжині хвилі 540 нм.

Азитроміцин добре показав себе в якості антимікробного препарату в складі колагенової композиції. Найефективніша антибактеріальна дія була виявлена проти *E. coli*, *S. aureus* та клінічних штамів *S. aureus* 1560 та *S. aureus* 519 в усіх досліджуваних концентраціях — відсоток живих клітин залишився в діапазоні від 2,0 до 21,5 %. Найбільше пригнічення клітин *K. pneumoniae*, *S. aureus* 1377 та *S. aureus* 1536 спостерігалось при використанні концентрації азитроміцину 10 мг/мл — 13,2 [13,1; 13,4] %, 18,4 [18,2; 18,5] % та 1,9 [1,9; 1,9] % живих клітин відповідно. Для штаму *S. aureus* 190 найцитотоксичніша концентрація азитроміцину складає 5 мг/мл — 3,4 [3,3; 3,4] % живих клітин.

Результати дослідження вказують на те, що азитроміцин може бути використаний в якості антибактеріальної складової колагенової мазі. Він має широкий спектр антибактеріальної активності. Було встановлено, що найефективнішою концентрацією є 10 мг/мл. В мінімальній досліджуваній концентрації азитроміцин також володіє антибактеріальною активністю, але лише до половини досліджуваних штамів. Отримані дані можуть бути використані для розробки антибактеріальних колагенових гелів та мазей.

[1] Штанюк, Є. А., Коваленко, Т. І., Вовк, О. О. Азитроміцин (Azithromycin) та його застосування. *Danish Scientific Journal*, **2021**, 46, 3-8.

[2] Кривошпалов, А. А., Шервашидзе, С. В., & Шаталов, В. А. Азитромицин в терапії бактеріальних риносинуситів. *Медицинский совет*, **2017**, (11), 54-57.

[3] Шинкевич, В. И. Азитромицин — новые возможности в лечении хронического пародонтита. *Российский стоматологический журнал*, **2019**, 23 (5–6), 292–298.

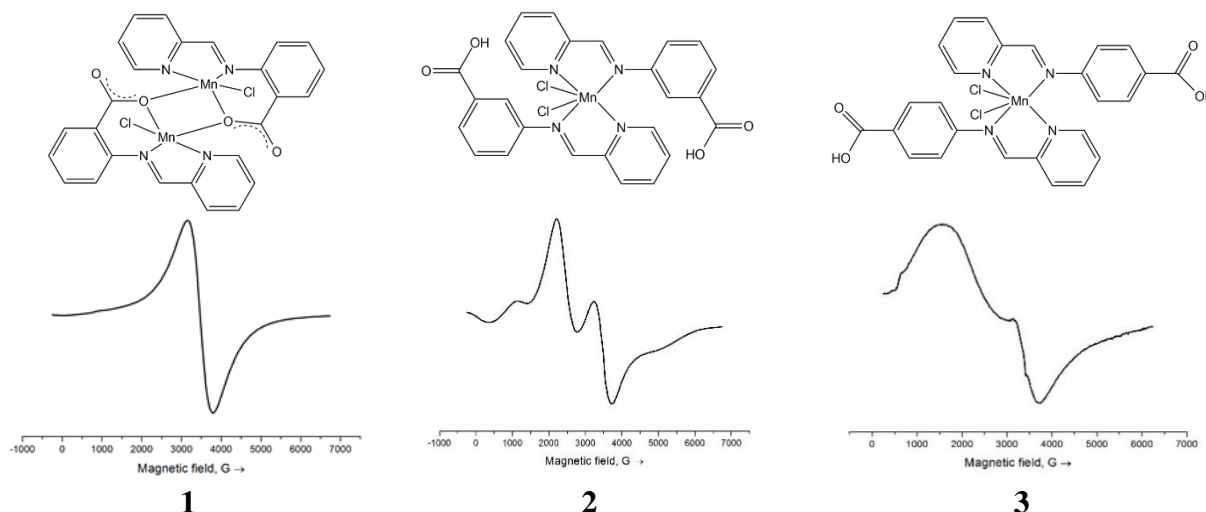
# EPR STUDY OF A SERIES OF MANGANESE(II) CHLORIDE COMPLEXES WITH N-(2'-PYRIDYLIMINE)BENZOIC ACIDS

*Melnyk A.K.<sup>1</sup>, Vassilyeva O.Yu.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institute for Sorption and Problems of Endoecology NAS of Ukraine  
13 Generala Naumova str., Kyiv 03164, Ukraine; [mak106@ukr.net](mailto:mak106@ukr.net)

<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv  
64/13 Volodymyrska str., Kyiv 01601, Ukraine; [vassilyeva@univ.kiev.ua](mailto:vassilyeva@univ.kiev.ua)

$\alpha$ -Iminopyridine ligands are of particular interest due to their facile syntheses, rich steric and electronic properties that can be easily tuned through substitution reactions at the ligand backbone.  $\alpha$ -Iminopyridine with free carboxylate ends are considered highly useful owing to their simultaneous activities as both chelator and a bridging ligand adopting various coordination modes. A series of new Mn(II) chloride complexes,  $[\text{MnL}^1\text{Cl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $\text{Mn}(\text{HL}^2)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $\text{Mn}(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) [ $\text{HL}^1$ ,  $\text{HL}^2$  and  $\text{HL}^3$  – 2-, 3- and 4-N-(2'-pyridylimine)benzoic acids, respectively, formed *in situ* from 2-pyridinecarbaldehyde and respective aromatic amino acids], have been prepared and characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis and EPR spectroscopy, as well as single-crystal X-ray diffraction (**3**). The neutral  $\text{Mn}(\text{HL}^3)_2\text{Cl}_2$  molecule in **3** shows no crystallographically imposed symmetry with the metal atom in a  $\text{MnN}_4\text{Cl}_2$  compressed octahedral geometry. In the crystal, molecules of **3** are arranged in columns propagating along the *c* axis with the minimum Mn...Mn separation in a column being above 8 Å.



The X-band EPR spectrum of a powder sample of **1** at 77 K shows a broad resonance at  $g = 2$  with width about 460 G, a typical feature for polynuclear Mn(II) complexes. The EPR spectra of the crystalline samples of **2** and **3** exhibit broad fine structure signals at 1200, 2300, 3200 and 5000 G (**2**,  $g_{\text{eff}} \sim 5.83, 3.04, 2.18$  and 1.40, respectively) and 1600, 3100 G (**3**,  $g_{\text{eff}} \sim 4.39$  and 2.26, respectively) resulting from ZFS of the spin states for the high-spin  $d^5$  metal ion. ZFS is highly sensitive to the environment of the Mn(II) ion, and for *cis*-six-coordinate Mn(II) dichloride complexes, the *D* values were found to fall in the range of 0.110–0.319  $\text{cm}^{-1}$  [1]. Simulated EPR spectra of a poor quality were obtained in the case of **2** and **3** that may be attributed to the difficulty of precisely calculating the relative intensity of the transitions since they occur between mixed Zeeman levels. The X-band EPR spectra of Mn(II) complexes with non-negligible ZFS are not easily analysable, and for a direct estimation of the *D* and *E* values the Q-band EPR-spectroscopy experiments at lower temperatures are required.

## References:

[1] Rich, J., Castillo, C.E., Romero, I., Rodríguez, M., Duboc, C., Collomb, M.N. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3658–3665.

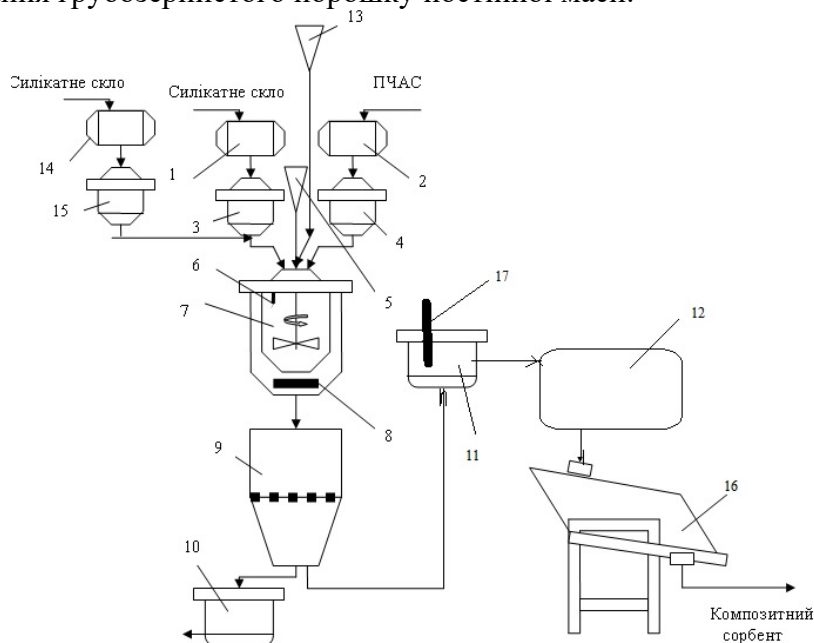
## ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТНИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В АДСОРБЦІЙНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧАХ ТЕПЛОТИ

*Сергієнко Я.О., Коломієць О.В., Сухий К.М.*

ДВНЗ «Український держаний хіміко-технологічний університет»  
49000, Дніпро, пр. Гагаріна 8; e-mail [asmeil77712@gmail.com](mailto:asmeil77712@gmail.com)

Технологія отримання композитного сорбенту «силікагель- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ » складається з наступних стадій: приготування реактивів: рідке скло з силікатним модулем 3,2 (концентрація  $\text{SiO}_2$ ) та сірчану кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (концентрацією 98%). Каталізатори – соляна кислота  $\text{HCl}$  (концентрацією 35%), аміак  $\text{NH}_3$  (концентрацією 25%). сірчана  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , полімерна четвєртинна амонієва сіль (ПЧАС); отримання золю, шляхом осадження рідкого силікатного скла сірчаною кислотою 45 мас. частин; ультразвукова обробка (УЗ) сушка і фракціонування.

На першій стадії у реактор 7, обладнаний мішалкою об'ємом  $2,5 \text{ м}^3$ , завантажити з мірника 15 70 кг СС та 90 кг води. Далі до суміші з мірника 4 додати 0,7 кг ПЧАС. Суміш при постійному перемішуванні нагрівати до  $35^\circ\text{C}$ . На другій стадії до суміші протягом 30 хв, при постійному перемішуванні через крапельну воронку 5 додавати 10 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , розчиненої у 30 кг води. Температуру тримати  $45^\circ\text{C}$ . рН суміші в кінці стадії підтримувати на рівні 9. На третій стадії прозорий гель нагрівати без перемішування до  $90^\circ\text{C}$  і витримувати протягом 1 години. рН підтримувати на рівні 10. На четвертій стадії одночасно з мірника 3 додається 70 кг СС ,розчиненого у 130 кг води, а з крапельної воронки 13 - 10 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , розчиненої у 50 кг води, протягом 2-х годин. Отриманий золь відкачати у ємність 11, де піддавати УЗ 44 кГц за допомогою провідника струму 17, впродовж 20 хвилин. На п'ятій стадії відбувається осадження композитного сорбенту: золь в закритій посудині 11, де золь зберігати до утворення гелю (3 години). Гель висувувати у вакуумній сушарці 12 при температурі  $60^\circ\text{C}$  протягом 8 годин до одержання грубозернистого порошку постійної маси.



1, 14 – ємність із силікатним склом; 2 – ємність із ПЧАС; 3, 4, 15 – мірники; 5, 13 – мірник для крапельної подачі кислоти (крапельна воронка); 6 – термопара; 7 – реактор-змішувач; 8 – нагрівальний елемент; 9 – фільтр; 10 – ємність для зливу рідини; 11 – ємність для ультразвукової обробки золю з провідником струму 17; 12 – вакуумна сушарка; 16 – вібраційне сито;

**Рисунок 4.1** Технологічна схема одержання композитного сорбенту

## ВПЛИВ КАТІОННОЇ ПІДГРАТКИ НА ПАРАМЕТРИ БУДОВИ ДЕКАВОЛЬФРАМАТ-АНІОНУ $[W_{10}O_{32}]^{4-}$

*Олексій Ю.А., Міщенко А.О., Русіч А.В., Марійчак О.Ю., Розанцев Г.М.,  
Радіо С.В.*

Донецький національний університет імені Василя Стуса  
21027, Вінниця, вул. 600-річчя, 21–215а; [oleksii.i@donnu.edu.ua](mailto:oleksii.i@donnu.edu.ua)

Структуру декавольфрамат-аніону  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  можна представити як таку, що складена з двох лакунарних (ненасичених) фрагментів  $[W_5O_{18}]^{6-}$  (похідних від гексавольфрамат-аніона зі структурою Ліндквіста  $[W_6O_{19}]^{2-}$ , в якому видалено один фрагмент  $W=O_t$ ), з'єднаних чотирма спільними О-вершинами (рис. 1–2).

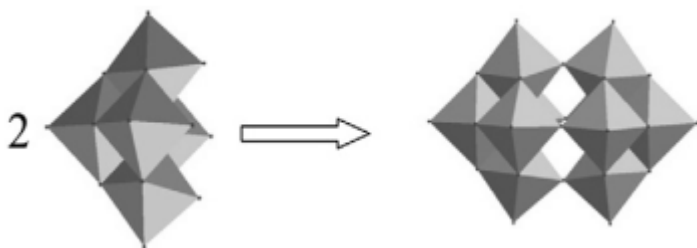


Рис. 1. Схема умовного утворення та поліедричне зображення аніону  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$

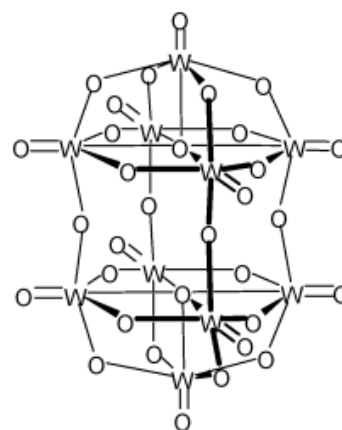


Рис. 2. Зображення будови аніону  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$

В аніоні  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  можна виділити чотири типи зв'язків  $W-O$ : кінцеві зв'язки  $W=O_t$ , місткові зв'язки  $W-O_b$ , зв'язки  $W-O_c$  із п'ятикоординаним атомом Оксигену ( $O_c$ ) та зв'язки  $W-O_e$  з чотирма «екваторіальними» атомами Оксигену ( $O_e$ ), які з'єднують два лакунарних фрагменти  $[W_5O_{18}]^{6-}$ .

У роботі проведено аналіз кристалічної будови ізополівольфраматів з аніоном  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  та різним катіонним складом і наявною або відсутньою гідратною (сольватною) оболонкою за опублікованими в літературі структурними даними для сполук:  $[Co(C_3H_7NO)_5]_2[W_{10}O_{32}]$ ,  $[Ba(H_2O)_2(C_3H_7NO)_3]_2[W_{10}O_{32}] \cdot (C_3H_7NO)_2$ ,  $(Ag(CH_3CN)_3)_2(Ag(CH_3CN)_2)_2[W_{10}O_{32}]$ ,  $[Cu_2(terpyridine)_2Cl_2]_2[W_{10}O_{32}]$ ,  $[Co(NH_3)_5Cl]_2[W_{10}O_{32}] \cdot 4H_2O$ ,  $[HN(C_4H_9)_3]_4[W_{10}O_{32}]$ ,  $[Cu(phen)_2]_4[W_{10}O_{32}]$ ,  $[C_5H_5N(C_{16}H_{33})]_4[W_{10}O_{32}]$ ,  $[CpFeCp-CH_2-Py]_4[W_{10}O_{32}]$ ,  $(C_{16}Py)_4[W_{10}O_{32}]$  ( $(C_{16}Py)^+$  – hexadecylpyridinium) тощо.

За результатами проведеного аналізу встановлено, що: довжини кінцевих зв'язків  $W=O_t$  знаходяться в інтервалі 1,66–1,76 Å, місткових зв'язків  $W-O_b$  – в інтервалі 1,87–2,01 Å, зв'язків із центральним атомом Оксигену  $W-O_c$  – в інтервалі 2,23–2,35 Å, зв'язків із екваторіальним атомом Оксигену – в інтервалі 1,85–1,94 Å; теоретично прямі кути  $O-W-O$  знаходяться в межах 72,9–106,7 градусів, а теоретично розгорнуті – в межах 151,2–179,8 градусів, що вказує на значне викривлення октаедрів  $WO_6$ , які формують декавольфрамат-аніон.

Встановлено відсутність впливу кристалічної упаковки, складу та будови катіонної підґратки, наявності або відсутності сольватних молекул у структурі на значення довжин зв'язків  $W-O$  та величин валентних кутів  $O-W-O$  в аніоні  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ .

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0119U100025).

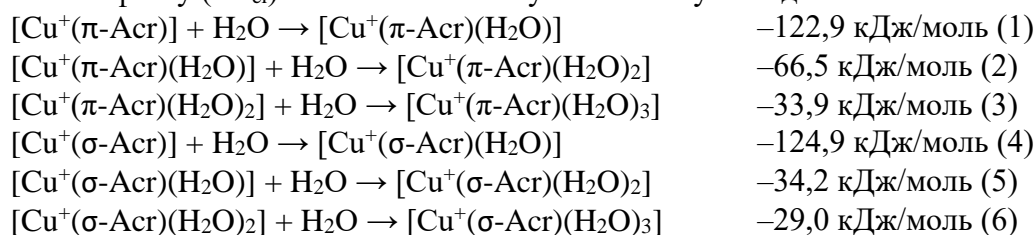
## МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЛЕКСІВ $\text{Cu}^+$ З АКРОЛЕЇНОМ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ

*Осокін Є.С., Варгалюк В.Ф., Полонський В.А.*

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
49625, Дніпро, пр. Гагаріна, 72; [osokin@cf.dnu.dp.ua](mailto:osokin@cf.dnu.dp.ua)

Метою даної роботи було проведення квантово-хімічного моделювання  $\pi$ - та  $\sigma$ -комплексів іонів  $\text{Cu}^+$  з акролеїном у водному розчині. Розглянуті особливості їх геометричної та електронної будови. Методика квантово-хімічних розрахунків наведена в роботі [1].

Встановлено, що у внутрішній координаційній сфері  $\sigma$ - та  $\pi$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  з акролеїном в якості ліганду максимально можуть утримуватись до трьох молекул води. Порівнюючи повні електронні енергії ( $E_{el}$ )  $\sigma$ - та  $\pi$ -комплексів видно, що останні мають нижчу ( $E_{el}$ ) ніж відповідні  $\sigma$ -комплекси. Послідовне входження молекул води до комплексів протікає зі зменшенням енергетичного ефекту ( $\Delta E_{el}$ ) після кожної наступної молекули води:



За реакціями видно, що приєднання другої (5) молекули води до  $\sigma$ -комплексів  $\text{Cu}^+$  з акролеїном протікає з меншим  $\Delta E_{el}$  ніж до відповідного  $\pi$ -комплексу (2) (рис. 1).

Е, н

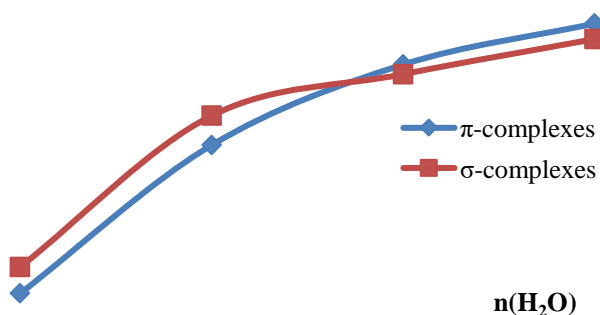
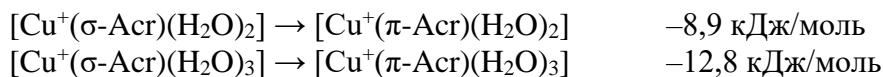


Рис. 1 – Повна електронна енергія системи складу  $[\text{Cu}^+(\pi,\sigma\text{-Acr})(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

Слід відмітити, що існує маловірогідна термодинамічна можливість зміни координації для двох комплексів:



Таким чином,  $\pi$ -комплекси  $[\text{Cu}^+(\pi\text{-Acr})(\text{H}_2\text{O})_2]$  та  $[\text{Cu}^+(\pi\text{-Acr})(\text{H}_2\text{O})_3]$  стабільніші ніж відповідні  $\sigma$ -комплекси. Були розраховані енергії зв'язування фрагменту  $\text{Cu}-(\text{C}=\text{C})$  для комплексів:  $[\text{Cu}^+(\pi\text{-Acr})]$ ,  $[\text{Cu}^+(\pi\text{-Acr})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Cu}^+(\pi\text{-Acr})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Cu}^+(\pi\text{-Acr})(\text{H}_2\text{O})_3]$ , значення енергій яких склали:  $-118,8$ ;  $-127,1$ ;  $-132,4$  та  $-128,4$  кДж/моль, відповідно.

### Література:

[1] Vargalyuk, V.F., Osokin, Y.S., Polonskyu, V.A., Glushkov, V.N. Features of ( $d\pi$ - $p\pi$ )-binding of Cu (I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, **2019**, 27(2), 148–157.



# СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ ТЬ<sup>3+</sup> З ТРИС(2- ПІРИДИЛПІРАЗОЛІЛ)БОРАТ-АНІОНОМ ТА АНІОНАМИ ПАЛЬМЕТИНОВОЇ, СТЕАРИНОВОЇ ТА ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТ

*Павловська Ю.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [yulipav2000@ukr.net](mailto:yulipav2000@ukr.net)

<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України  
03028, Київ, проспект Науки, 31

У сучасному світі комплекси лантаноїдів знаходять широке використання у різних галузях науки та техніки, зокрема для створення електролюмінесцентних пристроїв (light emitting diode, LED) [1]. Інтерес до комплексів 4f-елементів, як компонентів світловипромінюючих систем виник через особливу електронну будову, яка обумовлює спектральні характеристики, що забезпечують високу чистоту кольору випромінювального світла [2].

В ряду іонів лантаноїдів, нами був вибраний Tb<sup>3+</sup>, оскільки він проявляє інтенсивну люмінесценцію у видимій області спектру. В якості ліганду-антени було застосовано трис(2-піридилпіразоліл)борат-аніон, а як додаткові протиіони були використані аніони пальмітинової, стеаринової та олеїнової кислот (Рис. 1а), тому що вони мають довгі аліфатичні замісники, що сприяє отриманню плівок гарної якості для створення макетів світлодіодів.

Отже, мета роботи полягала в отриманні та вивченні люмінесцентних властивостей таких комплексів як Tr<sup>Pu</sup>Tb(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub>, Tr<sup>Pu</sup>Tb(C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COO)<sub>2</sub> та Tr<sup>Pu</sup>Tb(C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO)<sub>2</sub> (Рис. 1). Для визначення складу отриманих сполук застосовували методи елементного (С,Н,Н) аналізу, інфрачервоної та електронної спектроскопії та мас-спектрометрії.

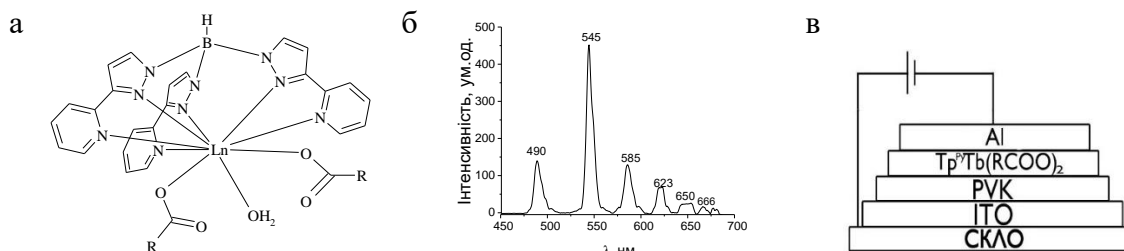


Рис. 1. (а) Передбачувана будова комплексів, (б) спектр люмінесценції Tr<sup>Pu</sup>Tb(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub>, (в) будова макету світлодіоду.

В спектрах люмінесценції комплексів (Рис.1б) спостерігається характеристичне випромінювання Tb<sup>3+</sup>, що обумовлене переходами з рівня <sup>5</sup>D<sub>4</sub> на рівні <sup>7</sup>F<sub>J</sub>. Висока інтенсивність смуги емісії близько 545 нм надає випромінюванню зразків яскраво-зеленого кольору. Знайдено, що квантові виходи Tb<sup>3+</sup>-центрованої емісії, комплексів складають 43% для Tr<sup>Pu</sup>Tb(C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COO)<sub>2</sub> та 57% для Tr<sup>Pu</sup>Tb(C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COO)<sub>2</sub> та 40% для Tr<sup>Pu</sup>Tb(C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO)<sub>2</sub>.

Також для всіх сполук були сконструйовані макети світлодіодів будови ІТО/PVK/комплекс/Al (PVK = полі(9-вінілкарбазол)) (Рис.1в), в яких в якості активних шарів використані досліджувані комплекси лантаноїдів. Макети випромінюють світло починаючи з напруги 8-10В, а при 19-21В інтенсивність світіння досягає максимальної інтенсивності. Для всіх комплексів в спектрі електролюмінесценції спостерігається Tb<sup>3+</sup>-центрована емісія.

Таким чином встановлено, що усі досліджені комплекси проявляють інтенсивні фото- та електролюмінесценцію і можуть розглядатися як перспективні для виготовлення матеріалів люмінесцентних екранів, лазерів і т.д.

## Література:

- [1] De Bettencourt-Dias, A. Lanthanide-based emitting materials in light-emitting diodes. *Dalton Trans.* **2007**, (22), 2229-2241.
- [2] Амірханов, В.М. Люмінесценція координаційних сполук лантаноїдів: навчальний посібник. Київ: "Видавничо-поліграфічний центр Київський університет", **2017**, 82 с.

## ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕСТРУКЦІЯ АНІОННИХ БАРВНИКІВ

*Пилипів В.В., Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; [yurivvita@gmail.com](mailto:yurivvita@gmail.com)

Існують різні типи речовин, які забруднюють поверхневі і підземні води та ґрунти. Серед різних таких забруднювачів, барвники є основною екологічною проблемою. Тому існують потреби у розробці методів очищення, які зможуть призвести до повного вилучення молекул барвника у стічних водах. На сьогоднішній день розроблено широкий спектр технологій очищення стічних вод від барвників, які передбачають їх деструкцію або вилучення. Вони відрізняються між собою за економічністю, екологічністю та ефективністю.

Найбільш перспективний та ефективний альтернативний метод очищення води - це фотокаталіз, який використовується у водоочищенні для вилучення органічних речовин з води та її знезараження і полягає у прискоренні реакцій в присутності фотокаталізатора та під впливом УФ-випромінювання.

В даній роботі досліджувалися зразки оксидів титану (IV) ( $\text{TiO}_2$ ) різних кристалічних модифікацій як фотокаталізатори. Досліджено фотокаталітичну активність наступних зразків  $\text{TiO}_2$ : P25 Degussa (70-80% анатазу + 20-30% рутилу); Millenium PC 105 (100 % анатазу); Millenium PC 500 (100 % анатазу); Anatase (99,7% анатазу), які відрізняються структурою та площею питомої поверхні. Фотокаталіз досліджено на модельних реакціях деструкції барвників Конго червоного і метилоранжу. Реєстрацію кінетики фотокаталітичної деструкції барвників Конго червоного та метилоранжу здійснено за допомогою смартфона. Показано, що % деградації складає:

- для Конго червоного: на P25- $\text{TiO}_2$  = 91 %, на Millenium PC500 = 100 %, на Millenium PC105 = 93,3 %, на Anatase = 90,6 %;
- для Метилоранжу: на P25- $\text{TiO}_2$  = 100 %, на Millenium PC500 = 100 %, на Millenium PC105 = 94,6 %, на Anatase = 91,9 %.

Ступінь знебарвлення розчину барвників в залежності від часу взаємодії розчину та фотокаталізаторів під дією УФ-випромінювання представлено на Рис.1 та Рис. 2:

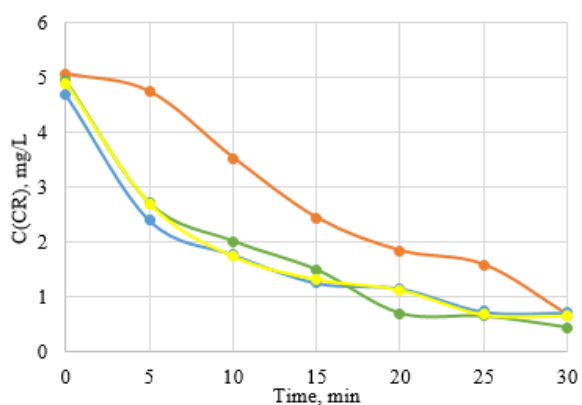


Рис. 1. Зміна концентрації барвника Конго червоного в залежності від часу процесу.

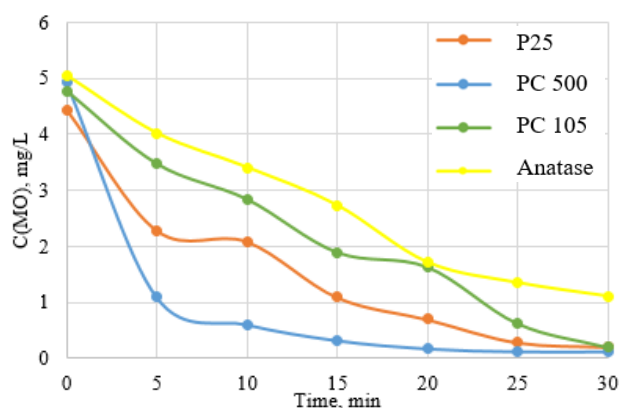


Рис. 2. Зміна концентрації барвника метилоранжу в залежності від часу процесу.

На основі експериментальних досліджень було зроблено висновок, що максимальний ступінь вилучення метилоранжу та Конго червоного можна досягти за наступних умов: фотокаталізатор – P25- $\text{TiO}_2$  (для МО) та Millenium PC500 (для МО та КЧ), вихідна концентрація барвника –  $5 \text{ мг/дм}^3$ , тривалість проведення процесу – 30 хв, застосування ультрафіолетового випромінювання. Ступінь деградації за цих умов складає 100%.

## СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ $\text{LaVO}_4\text{:Dy}$

*Полюхович Л.І., Неділько С.А., Войтенко Т.А., Зеленько М.А., Чукова О.В.,  
Неділько С.Г.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [chepura.liliya@gmail.com](mailto:chepura.liliya@gmail.com)

Розробка функціональних матеріалів з люмінесцентними властивостями є важливим завданням сучасної неорганічної хімії та матеріалознавства в цілому. Це пов'язано з їх широким використанням у світловипромінюючих пристроях, сенсорах, люмінесцентних зондах та лазерній техніці. Завдяки широкому інтервалу ступенів окиснення іону ванадію на його основі побудовано велику кількість різноманітних солей з цінними властивостями. У зв'язку з цим неорганічні матеріали на основі сполук з комплексними кисневмісними аніонами, що є хімічно інертними та прозорими в широкому оптичному діапазоні, є актуальними для досліджень.

Метою роботи був синтез зразків складу  $\text{LaVO}_4\text{:Dy}$ , а також дослідження їх кристалографічних та люмінесцентних характеристик.

Серії зразків твердих розчинів заміщення складу  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) було синтезовано золь-гель методом. Для цього використовували нітратні розчини іонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) та амоній метаванадат відповідно до розрахованих стехіометричних співвідношень. Всі речовини, що використовувалися відповідали кваліфікації не нижче "ч.д.а.". Отриману суміш витримували протягом 2 годин при кімнатній температурі, після чого додавали розчин лимонної кислоти, як комплексоутворювач, у співвідношенні між розчинами вихідних речовин та лимонної кислоти 1:1. Отриманий прозорий розчин повільно упарювали при 70 - 80 °С у графітовій чашці на піщаній бані до утворення гелю. Після висушування в печі при 150 °С отримували дрібнозернистий порошок, який прожарювали протягом 6 годин при 680 °С та ретельно гомогенізували в агатовій ступці.

ІЧ-спектри поглинання записували на спектрофотометрі Spectrum BX FT-IR (Perkin Elmer) в області 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ , використовуючи пресування таблеток з KBr.

Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток визначали на приладі Shimadzu LabX XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, діапазон кутів  $10 < 2\theta < 90^\circ$ , зразки у вигляді порошків).

Електронно-мікроскопічні дослідження синтезованих зразків складу  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) проводили на електронному мікроскопі Hitachi S -2400 з високою роздільною здатністю.

Проаналізувавши результати ІЧ-спектрів для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_{4-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ), було відзначено незначний зсув смуг поглинання у короткохвильову область та поступове формування аніону  $\text{VO}_4^{3-}$  ( $\nu(\text{V-O})$  відповідає  $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{O-V-O})$  відповідає  $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Рентгенофазові дослідження виявили, що тверді розчини заміщення у системі  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_{4-\delta}$  утворюються в межах концентрацій диспрозію ( $0 \leq x \leq 0,2$ ). Аналіз дифрактограм зразків складу  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ), одержаних золь-гель методом, показав наявність суміші тетрагональної та моноклінної фаз. Під час збільшення вмісту диспрозію, вміст тетрагональної фази зростає, а моноклінної, відповідно зменшується. Це можна спостерігати за зміною інтенсивності характерних піків, притаманних для незаміщених моноклінної і тетрагональної структур  $m\text{-LaVO}_4$  та  $t\text{-LaVO}_4$ . При досягненні максимального ступеня заміщення  $x = 0,2$ , вміст тетрагональної структури  $t\text{-La}_{0,80}\text{Dy}_{0,20}\text{VO}_4$  переважає над вмістом моноклінної структури  $m\text{-La}_{0,80}\text{Dy}_{0,20}\text{VO}_4$ .

Для зразків  $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) також були зняті спектри люмінесценції.

## «РЕАГЕНТИ АЛХІМІЇ»: ПРИРОДА ТА ДОБУВАННЯ ГАЛУНУ У ВИКЛАДІ ТЕОФАНА ПРОКОПОВИЧА

*Родигін К.М.<sup>1</sup>, Родигін М.Ю.<sup>2</sup>*

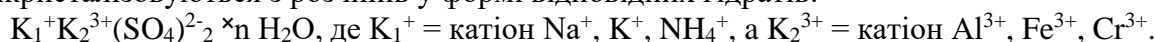
<sup>1</sup> Донецький національний університет імені Василя Стуса,  
21021, Вінниця, вул. 600-річчя, 21; [rodygin88@gmail.com](mailto:rodygin88@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л. М. Литвиненка НАН України,  
02160, Київ, вул. Харківське шосе, 50; [rodygin@ukr.net](mailto:rodygin@ukr.net)

Прикладом висвітлення ранньомодерних алхімічних/хімічних уявлень є розгляд українським ученим Теофаном Прокоповичем (1681–1736 рр.) у трактаті «Натурфілософія або фізика» (1708 р.) [1] природи та властивостей ряду ключових «солей алхімії», що представлені на гравюрі «Рука Філософів» у трактаті Йоана Ісаака Голланда: селітра, вітріол, нашатир, галун, кам'яна сіль.

Зокрема, одна зі згаданих солей, галун – Alumen, Alumin (лат.), Alaun (нім.) – мала широке застосування в хіміко-промисловій (вичинювання шкіри, протрава для фарбування тканин тощо) та фармацевтичній галузі пізньосередньовічної та ранньомодерної Європи. Прокопович зауважує, що це «відома й звичайна матерія, що знаходиться в копальнях і відокремлюється плавленням із руд. Деякі відносять галун до виду смоли, бо він має велику подібність із сіркою і, коли плавиться, виділяє багато жиру. Однак, коли долити людської сечі, галун відокремлюється від жиру, а сірка осідає» [1, с.490].

«Подібність із сіркою» у Прокоповича напевно має алхіміко-перипатетичне обґрунтування, проте й не суперечить хімічним уявленням щодо сульфатної природи галунів, адже з позицій сучасної хімії це подвійні сульфати три- та одновалентного металу (чи амонію), що викристалізуються з розчинів у формі відповідних гідратів:



Незрозумілі згадки о.Теофана щодо «жиру» дещо прояснюються в контексті міркувань Разеса у трактаті «De Aluminibus et Salibus» («Про галуни й солі»), що мають ознаки перипатетичної натурфілософської думки: «Галуни – це олія, що є нічим іншим, як скоагульована сухість землі» [2, с.15]. Подібні міркування наводить Георг Агрикола: певний тип копалин він називає «затверділі соки», та поділяє на два роди – «жирний» і «тощий». Галуни, як і сіль, селітру та вітріол, він класифікує як «тощі», але поняття «жиру» (до «жирних» віднесено сірку) в такий спосіб потрапляє до контексту розгляду [3, с.288-289].

Вислів Прокоповича щодо добування галунів шляхом «плавлення» є дещо неточним: мінеральну сировину обробляли термічно, але не плавили, а прожарювали. Внаслідок цього природні речовини зазнавали розкладу та утворювалась низка водорозчинних солей. Такий водний екстракт зазвичай містив іони  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  та  $SO_4^{2-}$ . Зі свого боку, сеча була джерелом амоній-катіону ( $NH_4^+$ ), отже, «коли долити людської сечі, галун відокремлюється» [1, с.490] – з розчину викристалізовується суміш алюмоамонійного та алюмокалієвого галунів:



У цілому виклад Прокоповичем хімічних уявлень є поєднанням аристотелістських і новітніх природничонаукових міркувань. Це є притаманним тогочасній Києво-Могилянській академії, де, як і в багатьох інших європейських університетах, природничі й зокрема алхімічні/хімічні знання входили до програм традиційних курсів натурфілософії.

### Література:

[1] Прокопович, Ф. Натурфілософія або фізика. В кн. *Філософські твори в 3-х тт. Т.2*; Київ, 1980; с. 116-502.

[2] Steele, R. Practical Chemistry in the Twelfth Century. Rasis De Aluminibus et Salibus. *Isis* 1929, 12, 10-46.

[3] Агрикола, Г. *О горном деле и металлургии*; Недра: Москва, 1986.

## **SYNTHESIS AND APPLICATION OF $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ (NANO-FERRITE) IN TEXTILE EFFLUENT TREATMENT**

*Sabrina Saad*<sup>1,2</sup>, *Amel Ben Slimen*<sup>2</sup>, *Sarra Ben Amor*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Materials, Environment and Energy Laboratory (UR14ES26),  
Faculty of Sciences of Gafsa, University of Gafsa, Tunisia; [sabrine.saad2017@gmail.com](mailto:sabrina.saad2017@gmail.com)

<sup>2</sup> Faculty of Sciences of Gafsa, University of Gafsa, Tunisia

The increasing request for adsorbents used in environmental protection processes makes their cost increasingly expensive, prompting further research into the manufacture of new, less expensive adsorbent materials. In this work, we carried out the adsorption of congo red (CR) onto a kind of adsorbent synthesized of nanoferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) which was successfully synthesized by self-combustion method using the Glycine as a fuel approach. The synthesized nanoparticles was sintered at  $180^\circ\text{C}$  for 3h. The study focused on the removal of an acid dye, congo red, by the previously synthesized materials according to the various factors that may affect the performance of this reaction such as temperature, contact time, pH of the solution and the mass of adsorbent. The results found thereafter are subjected to Kinetic and isothermal modeling.



# СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РІЗНОЛІГАНДНИХ КАТІОННИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ ІЗ ДИМЕТИЛ(ФЕНІЛСУЛЬФОНІЛ)АМІДОФОСФАТОМ

*Стругацька М.Б., Олишевець І.П., Амірханов В.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [mariya.strugatskaya@gmail.com](mailto:mariya.strugatskaya@gmail.com)

Важливе місце серед амполідентатних лігандів – структурних аналогів  $\beta$ -дикетонів – займає великий клас фосфорильованих сульфамідів (САФ лігандів) загальної формули  $R(SO_2)NH(PO)(R')_2$ . Залежно від природи замісників біля атомів фосфору та сульфуру в складі молекул сульфамідних лігандів можуть змінюватись їх кислотно-основні та донорні властивості, а також ефективність цих лігандів як антен для ефективного накопичення та переносу енергії збуджуючого випромінювання з триплетного рівня ліганду на йон металу – центр люмінесценції, – що є особливо актуальним при синтезі координаційних сполук лантаноїдів для створення нових люмінофорних матеріалів. Потенційне практичне застосування САФ-вмісних комплексів лантаноїдів полягає у використанні їх у якості основи матеріалів для сучасних технологій (конвертори світла, органічні електролюмінесцентні діоди (OLED), лазерні пристрої, візуалізація біологічних об'єктів та ін.), в медицині в якості контрастних речовин при МРТ-дослідженнях, люмінесцентних зондів, антиоксидантів, протипухлинних засобів тощо. Це зумовлює особливий інтерес до синтезу та дослідження комплексів лантаноїдів як перспективного напрямку сучасної координаційної хімії.

Синтезовано та досліджено різнолігандні катіонні комплекси лантаноїдів загальної формули  $[LnL_2bipy_2]BPh_4$  (де  $Ln = La, Nd, Eu, Tb$ ,  $L^- =$  диметил(фенілсульфоніл)амідофосфат-аніон і  $bipy = \alpha, \alpha'$ -дипіридил) (рис. 1) на основі САФ ліганду та тетрафенілборатом у якості протийона. Їх склад і будову вивчено методами інфрачервоної та  $^1H$  ЯМР спектроскопії. Схема синтезу координаційних сполук:

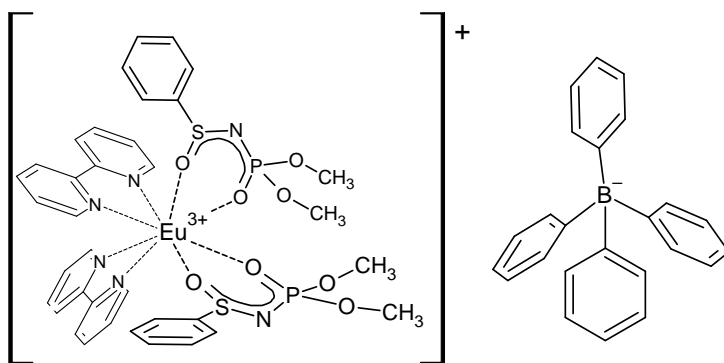
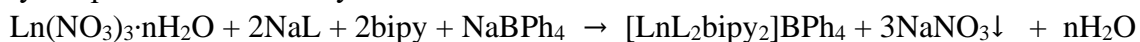


Рис.1. Схематичне зображення будови комплексу  $[EuL_2bipy_2]BPh_4$ .

ІЧ спектральним критерієм бідентатної координації ліганду в ацидо-формі у складі синтезованих комплексних сполук можна вважати височастотний зсув смуг  $\nu_s(SO)$  на  $52-59\text{ cm}^{-1}$ , низькочастотний -  $\nu_{as}(SO)$  на  $204-225\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(PO)$  на  $84-96\text{ cm}^{-1}$  порівняно з аналогічними смугами поглинання в спектрі ліганду, що пояснюється зменшенням порядку зв'язків  $S=O$  та  $P=O$  внаслідок координації.

Аналіз інтегральних інтенсивностей сигналів в досліджених ПМР спектрах комплексу  $[LaL_2bipy_2]BPh_4$  вказує на мольне співвідношення  $L^- : bipy : BPh_4^- = 2 : 2 : 1$ , що відповідає запропонованому складу комплексів.

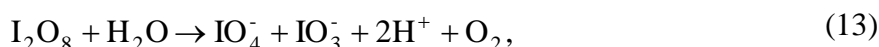
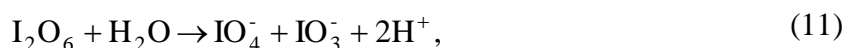
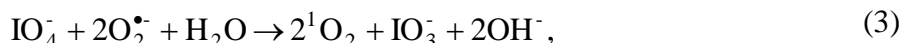
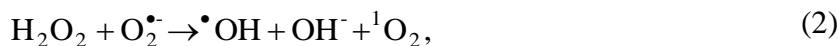
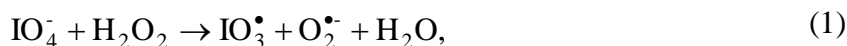
## СИСТЕМА “ГІДРОГЕНУ ПЕРОКСИД/ПЕРІОДАТ-ІОН” У ПРОЦЕСАХ ДЕГРАДАЦІЇ БАРВНИКІВ

*Сухацький Ю.В., Андрєєва А.Ю., Литвинюк Д.В., Лисак Д.М.*

Національний університет “Львівська політехніка”

79013, Львів, вул. С. Бандери, 12; [yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua](mailto:yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua)

У 2019 році N.E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui зі співавторами<sup>1</sup> повідомили про новий високоефективний передовий процес окиснення, заснований на використанні для генерування окисників системи  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ . Вони встановили, що використання цієї системи впродовж 1 хв. за мольного співвідношення  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  10:1, рН середовища 5.4 і температури 25 °С для деградації барвника Toluidine blue (ТВ) (концентрація ТВ у водному розчині – 10 мг/дм<sup>3</sup>) дало змогу досягнути високого ступеня деградації (98%) цього барвника. При цьому дослідники спостерігали зменшення вмісту загального органічного вуглецю на 73%. Високі ефективність та інтенсивність процесу “Peroxate” ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ ) зумовлені утворенням цілої низки потужних окисників (насамперед, гідроксильних радикалів, синглетного кисню, йодильних та періодильних радикалів)<sup>1</sup>:



Поєднання УЗ-випромінювання та системи  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$  (так званий процес “Sonoperoxate”) виявилось ефективним для знебарвлення водного розчину тіазинового барвника метиленового синього (МВ). За початкової концентрації МВ 20 мг/дм<sup>3</sup>, мольного співвідношення МВ: $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{KIO}_4$  1:200:50, вихідної температури реакційного середовища 17 °С і потужності УЗ 180 Вт за нейтральних умов досягнули ступеня знебарвлення 98.9%. У випадку зменшення величини рН середовища до 4.0 вдалось досягнути ступеня знебарвлення 95.6% впродовж лише 5 хв. і за суттєво менших витрат окисників (мольне співвідношення МВ: $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{KIO}_4$  1:100:25) та енерговитрат (потужність УЗ – 60 Вт).

[1] Chadi, N. E.; Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Bouhelassa, M.; Ashokkumar, M.  $\text{H}_2\text{O}_2$ /periodate ( $\text{IO}_4^-$ ): a novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants. *Environmental Science: Water Research & Technology*. **2019**, 5 (6), 1113–1123.

## НАНОПІНИ СРІБЛА ЯК ЕЛЕКТРОДИ ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОГО ДЕБРОМУВАННЯ АРИЛБРОМІДІВ

Тарасова І.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [1999irina@ukr.net](mailto:1999irina@ukr.net)

<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писажевського НАН України  
03028, Київ, пр. Науки, 31

Стійкі органічні забрудники, такі як фреони, хлороформ, інертні пестициди (ДДТ), полігалогеновані біфеніли тощо становлять суттєву загрозу навколишньому середовищу. Перспективним способом їх знешкодження (руйнування) є електрохімічне відновлювальне дегалогенування (з можливістю подальшої конверсії в цінні органічні сполуки, такі як карбонові кислоти). Ефективне проведення електрохімічного відновлення вимагає добору катодних матеріалів, на яких цей процес перебігає з низькою перенапругою та високими виходами за струмом (електрокаталізатори). Перспективним електрокаталізатором процесів дегалогенування галогенвмісних сполук різної будови є наноструктуроване срібло [1].

Метою даної роботи є дослідження впливу умов одержання електродних покриттів на основі нанопін срібла на конверсію та вихід за струмом продуктів дебромування арилбромідів на прикладі 1-фтор-4-бромбензолу. 1-Фтор-4-бромбензол було обрано як одну з найпростіших моделей полігалогенованих біфенілів.

Срібна нанопіна була одержана у вигляді електродного покриття на поверхні скловуглецевого електрода шляхом електрохімічного осадження з кислих водних срібловмісних електролітів ( $\text{AgNO}_3 + \text{HBF}_4$ ) у гальваностатичному режимі за високих густин струму ( $3\text{--}6 \text{ А/см}^2$ ). З метою варіювання структури нанопіни змінювали концентрацію компонентів електроліту, густину струму та час осадження. Препаративний електроліз 1-фтор-4-бромбензолу з утворенням фторбензолу проводили в  $0,1 \text{ М } (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$  в ацетонітрилі в атмосфері аргону в нерозділеній електрохімічній комірці з магнієвим жертвеним анодом за різних значень густин струму та потенціалів.

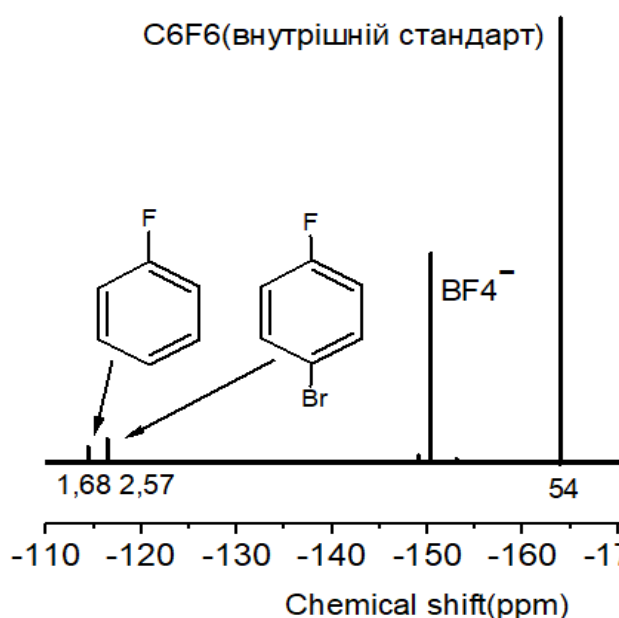


Рис. 1. Спектр ЯМР ( $^{19}\text{F}$ ) типового зразка реакційної суміші після електролізу. Конверсія 1-фтор-4-бромбензолу становила 40%, вихід за струмом — 74%.

Реакційні суміші було проаналізовано методом ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  (типовий спектр наведено на рис. 1) з метою встановлення концентрацій фторбензолу та вихідного 1-фтор-4-бромбензолу.

[1] Mishura, Andrey M., Lytvynenko, Anton S., Gavrilenko, Konstantin S., Baranchikov, Alexander E., Grabovaya, Natalia V., Kiskin, Mikhail A. and Kolotilov, Sergey V. Formation of hierarchically-ordered nanoporous silver foam and its electrocatalytic properties in reductive dehalogenation of organic compounds. *New J. Chem.*, **2018**, 42, 17499-17512.

## EVALUATION OF RADIATION SECURITY OF COAL-MINING AND THERMAL POWER WASTE PRODUCTS

*Khobotova E.B., Ihnatenko M.I., Horenko Iu. V.*

Kharkiv National Automobile and Highway University

61002, Kharkiv, 25 Yaroslav Mudry Street; [elinahobotova@gmail.com](mailto:elinahobotova@gmail.com)

The problem of obtaining environmentally friendly materials is especially important when using waste products that concentrate natural radionuclides (NR), dangerous for human health and the environment. Such concentrators of NR also include waste from coal mining and thermal power industries. **The purpose of the research** is to determine the radionuclide composition of coal waste fractions and fuel ash and slag, and their compliance with the radiation safety standards of Ukraine. Gamma spectrometric analysis of slag was performed using a SEG-001 “AKP-S” scintillation gamma spectrometer with an error in measuring activity of  $\leq 25\%$ . The measurement results were processed with the help of Akwin software.

The radiation hazard criterion for construction, technical materials, by-products and industrial wastes according to the norms of radiation safety of Ukraine is the effective specific activity of NR –  $C_{ef}$ , which is defined as the weighted sum of the specific activities of radium-226 ( $C_{Ra}$ ), thorium-232 ( $C_{Th}$ ) and potassium-40 ( $C_K$ ) according to the formula

$$C_{ef} = C_{Ra} + 1.31C_{Th} + 0.085C_K, \text{ Bq/kg,}$$

where 1.34 and 0.09 are respectively weighted coefficients for thorium-232 and potassium-40 relative to radium-226.

By the value of  $C_{ef} < 370$  Bq/kg all wastes under study belong to the first class of radiation hazard and can be used in construction without restrictions.

The radionuclide composition of the samples under study has some peculiarities. When organics and carbon particles are burned out, NR concentrates in the remaining inorganic part. This applies to fuel ash and slag and burnt coal.

*Fuel ash-slag.* The values of  $C_{ef}$  of the studied fractions of ash-slag are nearly the same. The values of the contributions of individual NR in  $C_{ef}$  are close.  $C_{ef}$  value of investigated ash-slag waste exceeds the average  $C_{ef}$  for fuel slag (194 Bq/kg) and ash (204 Bq/kg) in the Community of Independent States (CIS)<sup>1</sup>, but lower than the same value for ash-slag of the Prydneprovska hydro power plant (HPP) (366 Bq/kg) and Kryvorozhaska HPP (352 Bq/kg). The investigated ash and slag have an increased  $C_{ef}$  compared with the average value for construction materials in Ukraine (106 Bq/kg) and the CIS (93 Bq/kg), however, the range of its variation is much narrower than for construction materials. The ash and slag fractions of the Slavianska TPP can be characterized by the content of individual NR. In order to reduce the ratio (%) of the maximum variation in the specific activities of individual NRs in ash-slag fractions from  $C_i$  of the average sample, the radionuclides can be arranged in a series:  $^{226}\text{Ra} > ^{40}\text{K} > ^{232}\text{Th}$ .

*Coal-mining rocks. Coal-mining burnt rocks of Olkhovatska mine.* A fraction  $> 20$  mm, is the most radiation-friendly. A fraction of  $< 0.63$  mm is characterized by the maximum value of  $C_{ef}$ . The increase of  $C_{ef}$  of rock particles with a size of  $< 2.5$  mm and especially  $< 0.63$  mm are associated with an increase in the specific activity of  $^{226}\text{Ra}$ . The study of the activity of individual fractions of the Olkhovatska mine burnt coal rock determines a number of decreases in the ratio (%) of the maximum dispersion of NR specific activities for ash-slag fractions from  $C_i$  of an average sample:  $^{226}\text{Ra} > ^{232}\text{Th} > ^{40}\text{K}$ .

*Non-burnt coal-mining rocks* have an organic component in their composition, hence the smaller values of  $C_i$  of individual NR and  $C_{ef}$ . The contribution of NR to the summary activity of samples is different. The heap rock of Pavlohradaska mine, for which the maximum contributions of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{232}\text{Th}$  to the summary activity are recorded, is the most dangerous in terms of the emanations of the  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{220}\text{Rn}$  isotopes. Hence the need for radiation monitoring of heaps, pre-empting their development.

## **SURFACE MODIFIED TITANIUM DIOXYDE USING RARE EARTH: GADOLINIUM AS A WINNING RARE EARTH FOR IMPROVE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

*Chaima Ouled amor, Kais Elghniji, Elimame Elaloui*

Material, Environment and Energy Laboratory (UR14ES26),

Faculty of Sciences of Gafsa, University of Gafsa, Tunisia; [amorchaima92@gmail.com](mailto:amorchaima92@gmail.com)

Precursors Gd-doped titania nanoparticles were synthesized by a aqueous sol–gel synthetic route. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and FTIR spectroscopy were used to characterize the as-synthesized nanomaterials. The mesoporosity was revealed using BET surface area measurements.

The adsorption isotherms of all the samples show type IV behaviour with the typical hysteresis loop. The adsorption isotherm of gadolinium doped titania has a well defined narrow pore size distribution without any contribution of large pores beyond mesopore scale. The most common feature observed in all the spectra is the appearance of broad bands below  $1000\text{ cm}^{-1}$  assignable to the Ti–O–Ti crystal vibration. The shift to the larger wavenumbers (from  $\sim 665$  to  $\sim 722\text{ cm}^{-1}$ ) and the sharpening of the Ti–O–Ti bands may be due to gadolinium doping.

### **Literature**

- [1] Marwa, B.C and al. Preparation and characterization of photocatalytic Gd-doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for water treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, **2019**, 26, 32734–32745.
- [2] Liang, S and al. Synthesis and characterization of gadolinium-doped nanotubular titania for enhanced photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, **2014**, 617, 756–762



## ВПЛИВ ПРИРОДИ КАТІОНА НА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕРЕДНІХ КОБАЛЬТУ-МАГНІЮ ФОСФАТІВ

*Шнуренко О.М.,<sup>1</sup> Антрапцева Н.М.<sup>1</sup>, Біла Г.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України

03041, Київ, вул. Героїв Оборони, 15; [aspirant\\_nubipu@ukr.net](mailto:aspirant_nubipu@ukr.net)

<sup>2</sup>Національний університет харчових технологій

01601, Київ, вул. Володимирська, 68; [bilagalina2017@gmail.com](mailto:bilagalina2017@gmail.com)

Отримання багатьох функціональних матеріалів на основі гідратованих фосфатів та їх експлуатація пов'язані з процесами термообробки. Тому для підвищення ефективності та продовження термінів працездатності необхідні відомості про поведінку їх при нагріванні. Такі дані стосовно середніх кобальту(II)-магнію фосфатів в літературі практично відсутні.

Мета цієї роботи – дослідити термічні властивості середніх кобальту(II)-магнію фосфатів загальної формули  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 1.00$ ).

В якості основного об'єкта дослідження використовували фосфат, склад якого відповідає насиченому твердому розчину –  $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Отримували його взаємодією водних розчинів  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  і суміші кобальту(II) і магнію хлоридів. Для визначення впливу природи катіона на термічні властивості кобальту(II)-магнію фосфатів досліджували поведінку при нагріванні індивідуальних фосфатів  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Термічні властивості вивчали в інтервалі температур 25–900 °С в умовах динамічного режиму нагрівання (дериватограф Q-1500D, швидкість нагрівання 5 град./хв., точність визначення температури  $\pm 5$  °С). Продукти термообробки, отримані при температурах, що відповідають тепловим ефектам на кривій ДТА, аналізували, використовуючи комплекс методів аналізу: хімічний, рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спектроскопію.

Згідно з результатами диференціально-термічного аналізу,  $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  стійкий при нагріванні до 125 °С. Подальше підвищення температури супроводжується его зневодненням, яке відбувається в три основні стадії. При нагріванні в інтервалі 120–190 °С (втрати маси досягають 4 моль води) утворюються фосфати складу  $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де  $n = 7-4$  (згідно втрати маси).

Друга стадія дегідратації реєструється ендотермічним ефектом в області 190–235 °С і супроводжується видаленням наступних 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Третя стадія зневоднення  $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  реалізується в інтервалі 235–540 °С з видаленням 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$  і супроводжується складними твердофазними і структурними перетвореннями, включаючи повну аморфізацію твердої фази і аніонну конденсацію. За результатами кількісної паперової хроматографії в складі рентгеноаморфних продуктів часткового зневоднення, отриманих нагріванням  $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  до 235 °С, крім моно- утворюється дифосфат. Кількість його при подальшому нагріванні до 340 °С збільшується з 2.5 до 4.2 % від загального вмісту фосфору. Процеси аніонної конденсації продовжуються при подальшому нагріванні  $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  до 540 °С: в складі аморфних продуктів часткового зневоднення, отриманих в інтервалі 365–540 °С, фіксується не тільки ди- (до 5.4 %), але і трифосфат (до 2% від загального вмісту фосфору). Кінцевий продукт зневоднення, ідентифікований як безводний фосфат складу  $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ , утворюється при 620 °С.

Інтерпретація результатів комплексного дослідження продуктів часткового і повного зневоднення фосфатів твердого розчину  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) показала, що незалежно від вмісту кобальту(II) і магнію дегідратація їх, у цілому, реалізується однотипне. Зміна складу  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) в межах встановленої області гомогенності супроводжується зміною інтервалів утворення і термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення. У міру збільшення вмісту магнію, температурні інтервали реалізації, як окремих стадій, так і процесу зневоднення фосфатів  $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в цілому, знижуються на 10-20 °С.

## КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ ДЕТОНАЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ, НАНЕСЕНИХ З ПОРОШКУ FeCrMoNiB

*Борисов Ю.С., Янцевич К.В., Інатова З.Г.*

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України  
03150, Київ, вул. Казимира Малевича, 11:

Аморфні покриття із сплавів, що містять бор, хром, молібден на основі заліза привертає до себе увагу завдяки високому рівню експлуатаційних характеристик. Висока міцність зчеплення, твердість, зносостійкість при низькій вартості дозволяють розглядати їх, як перспективні матеріали для отримання зносостійких покриттів [1].

Детонаційне напилення покриттів (ДНП) з матеріалів «аморфна матриця-включення із зміцнюючих добавок» проводили на детонаційній установці «Перун-С» [2]. В якості детонаційної суміші використовували суміш кисню з пропан-бутаном з додаванням повітря. Для напилення аморфних покриттів використовували порошок аморфного сплаву FeCrMoNiB, порошки аморфного сплаву FeCrMoNiB з добавками ZrB<sub>2</sub>, (Ti, Cr)C, FeTiO<sub>3</sub>. Суміші порошоків для напилення були отримані методом механічного легування (МЛ) в планетарному млині протягом 1,5 години з виділенням потрібної фракції порошку для напилення покриттів.

Результати рентгенофазового аналізу показали, що в детонаційному покритті з порошку FeCrMoNiB основною фазою є інтерметалід FeNi<sub>3</sub> і потрійна боридна фаза Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>. У покритті також відзначається наявність твердого розчину (Fe, Ni) і невеликої кількості оксиду Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Мікротвердість деформованих світлих частинок становить 4880 МПа, а мікротвердість світлих ламелей становить 3390-4010 МПа.

Проведені дослідження електрохімічних властивостей газотермічних покриттів, які були нанесені з порошку FeCrMoB та порошку FeCrMoB з додаванням (Ti,Cr)C, FeTiO<sub>3</sub>, ZrB<sub>2</sub>. Дослідження електрохімічних властивостей покриттів проводили за допомогою потенціостату П-5827М при швидкості розгортки 0,2 мВ/с. Стаціонарні потенціали вимірювали відносно хлорсріблястого електроду, який був заповнений насиченим розчином хлористого калію, допоміжним електродом слугувала платина. Дослідження виконували у розчині 3% NaCl, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на сталі 3 з покриттями при температурі 18-20°C.

Було встановлено, що введення добавок (Ti,Cr)C, FeTiO<sub>3</sub>, ZrB<sub>2</sub> в покриття гальмує катодну реакцію виділення водню та не суттєво знижує струми корозії. Якщо для покриттів, що були нанесені з порошку сплаву FeCrMoB струми корозії знаходяться в межах 4-5·10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup>, то при додаванні запропонованих добавок вони практично для всіх покриттів знижуються до 2-3·10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup> (Таблиця)

Таблиця - Електрохімічні характеристики детонаційних покриттів у 3%NaCl

| Склад покриття, мас%             | Потенціал корозії, E <sub>c</sub> , В | Показники швидкості корозії                      |  |                                      |
|----------------------------------|---------------------------------------|--|--|--------------------------------------|
|                                  |                                       | Струм корозії i <sub>c</sub> , А/см <sup>2</sup> | Ваговий показник корозії W, г/м <sup>2</sup> год | Глибинний показник корозії П, мм/рік |
| FeCrMoB                          | -0,35                                 | 5 · 10 <sup>-6</sup>                             | 0,042  | 0,047                                |
| 77FeCrMoB+23(TiCr)C              | -0,33                                 | 3 · 10 <sup>-6</sup>                             | 0,031  | 0,035                                |
| 90 FeCrMoB +10FeTiO <sub>3</sub> | -0,28                                 | 3 · 10 <sup>-6</sup>                             | 0,031  | 0,035                                |
| 75 FeCrMoB +25ZrB <sub>2</sub>   | -0,31                                 | 2,5 · 10 <sup>-6</sup>                           | 0,026  | 0,029                                |

[1] Куницкий, Ю.А., Коржик, В.И., Борисов, Ю.С. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике. – К.: Техника, **1988**, 198 с.

[2] Астахов, Е.А. Детонационный комплекс «Перун-С» для нанесения защитных покрытий. *Автоматическая сварка*, **2003**, 3, 38-43.

## **ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

*Робота секції «Органічна хімія» присвячена  
130-річчю кафедри органічної хімії*

## КАФЕДРИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ 130 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 доцентів та 2 асистенти). Основні напрями наукових досліджень присвячені розробці методологій синтезу функціоналізованих органічних молекул, які знаходять широке практичне застосування в медичній хімії, промисловості та агрохімії.

Дослідження наукової групи д.х.н., професора Воловенка Ю.М. присвячені синтезу поліфункціональних гетероциклічних сполук на основі похідних циклічних енаміно(еноло)нітрilів, сульфамідів, сультамів, азолів та азинів – перспективних сполук для спектральних та біологічних досліджень.

Дослідження наукової групи д.х.н., професора Войтенко З.В. присвячені вивченню нових перегрупувань на основі реакцій циклоприєднання ізоіндолів та їх конденсованих похідних.

Основний напрям наукових досліджень д.х.н., доцента Григоренка О.О. присвячені дизайну та розробці методологій синтезу будівельних блоків для створення лікарських засобів з урахуванням останніх тенденцій медичної хімії, зокрема, лідер-орієнтованого синтезу. Найважливішими класами сполук, що вивчаються, є  $sp^3$ -збагачені бороорганічні та сульфурорганічні будівельні блоки, флуоровані функціоналізовані циклоалкани, біциклічні конформаційно обмежені амінокислоти, монозахищені діаміни та інші споріднені біфункціональні похідні.

Дослідження наукової групи д.х.н., професора Ковтуненка В.О. стосуються розробки методів синтезу та спіроциклізації ізохінолінів та конденсованих систем з ізохіноліновим фрагментом.

Науковий напрям групи д.х.н., професора Пивоваренка В.Г. включає дизайн та синтез 3-гідроксихромонів та 3-гідроксихінолонів – багатоканальних флуоресцентних зондів для встановлення концентрації аденозин-5'-фосфату у водних розчинах, флуоресцентних амінокислот, флуоресцентних молекулярних пінцетів та флуоресцентних зондів для вивчення властивостей ліпідних мембран.

Дослідження наукової групи д.х.н., професора, чл.-кор. НАН України Хилі В.П. охоплює найбільший клас природних оксигеновмісних гетероциклічних сполук – флавоноїдів та їх структурних ізомерів – ізофлавоноїдів, неофлавоноїдів, кумаринів, ізокумаринів та їх різноманітних гетероаналогів з набором корисних фізико-хімічних, спектральних та біологічних властивостей.

## Досягнення кафедри органічної хімії



За останні 5 років співробітники кафедри отримали премії та стипендії:

- ✓ Премія НАН України ім. А.І. Кіпріанова
- ✓ Премія Верховної Ради України молодим ученим
- ✓ Стипендія Президента України для молодих вчених
- ✓ Стипендія Кабінету Міністрів України для молодих вчених

Опубліковано понад **300** наукових статей у рейтингових міжнародних виданнях (2015-2020)

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

- Премія Верховної Ради України
- Премія НАН України за кращу наукову роботу серед студентів
- Стипендія Верховної Ради України
- Стипендії Кабінету Міністрів України
- Стипендії Київського міського голови
- Стипендія ім. М.С. Грушевського
- Стипендія ім. проф. С.М. Реформатського
- Стипендії від стипендіальної програми «Завтра.ua»
- Гранти посольства Франції
- Гранти по програмі «Еразмус»

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/>



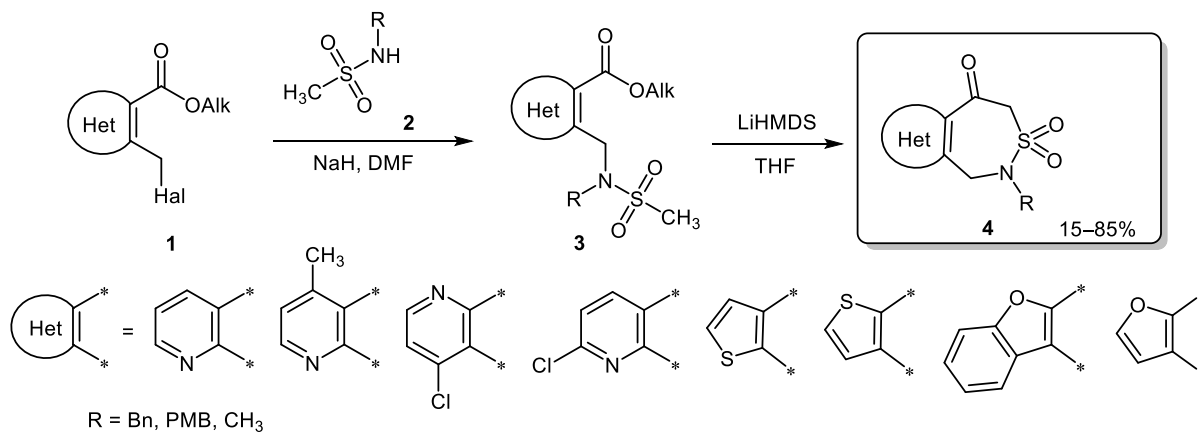
## ГЕТЕРОКОНДЕНСОВАНІ 1,2-ТІАЗЕПІН-1,1-ДІОКСИДИ

*Бабій М.В., Гись В.Ю., Мілохов Д.С.*

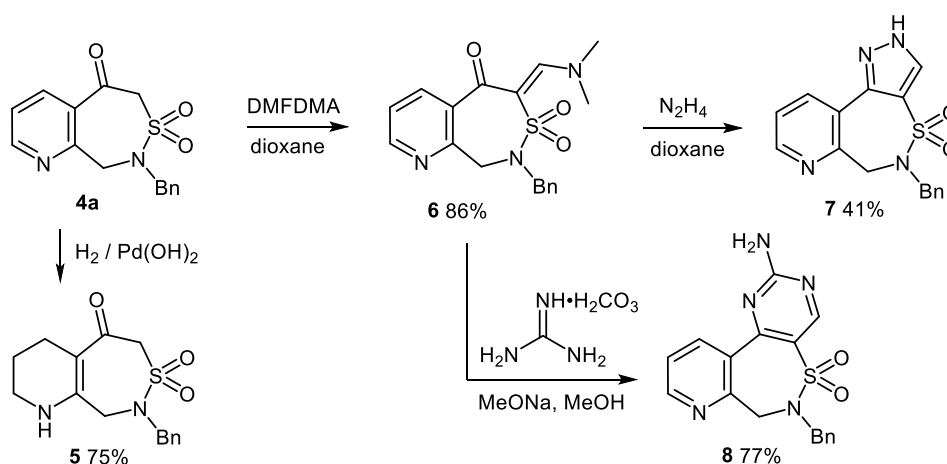
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [babymarinavolod@gmail.com](mailto:babymarinavolod@gmail.com)

Сультами є циклічними аналогами сульфамідів, що зберігають усі позитивні риси останніх, відкриваючи нові горизонти можливостей для структурного різноманіття. В свою чергу, сультами зарекомендували себе як біологічно та фізіологічно активні сполуки, що володіють, антибактеріальними, противірусними, психотропними та біостимулюючими властивостями. Тому отримання та розробка нових підходів до синтезу циклічних сульфонамідів є актуальним та перспективним напрямом досліджень [1].

У ході роботи було розроблено новий метод отримання гетероконденсованих семичленних сультамів **4**: *N*-алкілювання сульфаміду **2** галогенметильним реагентом **1** з відповідним гетероароматичним фрагментом на першій стадії та наступна циклізація утворених сполук **3** в апротонних розчинниках під дією основи. Даний метод дозволив отримати багатофункціональні сультами лише в дві стадії з хорошими виходами.



Гетероконденсовані 1,2-тіазепін-1,1-діоксиди **4** мають декілька функціональних груп, в тому числі β-кетосульфонамідний фрагмент. Тому було досліджено взаємодію тіазепінів **4a** з електрофільними та нуклеофільними реагентами. Реакції протікають з хорошими виходами, що демонструє можливість здійснення легкого модифікування даного класу речовин.



[1] V. Y. Hys, D. S. Milokhov and Y. M. Volovenko. Synthetic approach to fused aza-sultams with 1,2,4-thiadiazepine framework. *Synthesis* **2020**, 52 (19), 2857–2869.

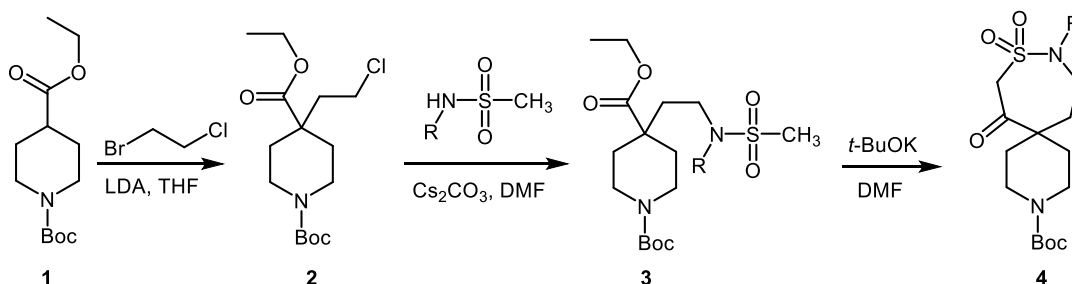
## СИНТЕЗ СПІРОЦИКЛІЧНИХ $\beta$ -КЕТОСУЛЬТАМІВ НА ОСНОВІ ПІПЕРЕДИН-4-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

*Балабушко М.О., Мілохов Д.С.*

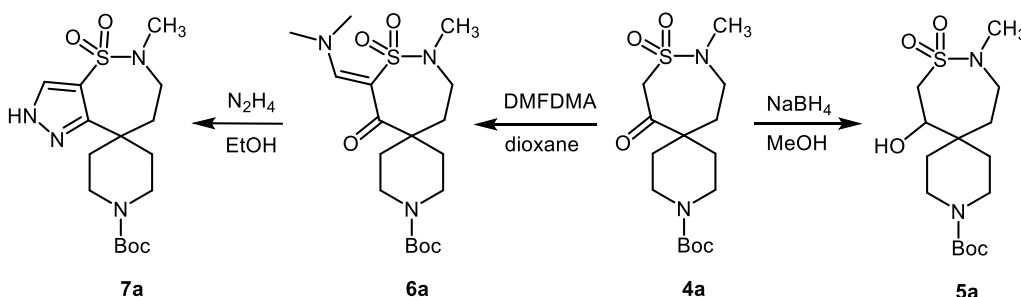
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [milokhovds@knu.ua](mailto:milokhovds@knu.ua)

Сультами – циклічні аналоги сульфонамідів – є важливими представниками біологічно активних речовин. Хоча вони і не зустрічаються в природі, проте широко використовуються в медичній практиці, наприклад в якості антибактеріальних або гіпоглікемічних препаратів. Також відомі приклади застосування сультамів у якості реагентів та хіральних каталізаторів. Саме тому, пошук та розробка нових синтетичних підходів для отримання цих сполук є досить актуальним завданням [1].

Розроблено синтетичний метод отримання спіроциклічних  $\beta$ -кетосультамів **4** на основі піперидин-4-карбонової кислоти **1**. Досліджено закономірності перебігу реакцій літіювання, C- та N-алкілювання. Оптимізовано методику синтезу ациклічних сульфонамідів **3**. Синтез спіросультамів **4** проведено в умовах внутрішньомолекулярної циклізації *сульфа*-Дікмана за механізмом CSIC.



З метою отримання функціональних похідних було досліджено активність метиленової та карбонільної компоненти кетосультаму **4a**. Здійснено відновлення кетогрупи за допомогою боргідриду натрію до відповідного спирт **5a**. Конденсація кетосультаму **4a** з DMFDMA приводить до утворення енамінокетону **6a**, який надалі вступає в гетероциклізацію з гідразин гідратом утворюючи піразол **7a**.



Таким чином, розроблено метод синтезу нової спірогетероциклічної системи на основі 1,2-тіазепан-1,1-діоксиду та показано основні напрями подальшої функціоналізації.

[1] V. Y. Hys, D. S. Milokhov, and Y. M. Volovenko. Efficient synthesis of seven-membered azasultams: heterofused amino-1,2,4-thiadiazepine dioxides. *Tetrahedron*, **2021**, 88, 132149.

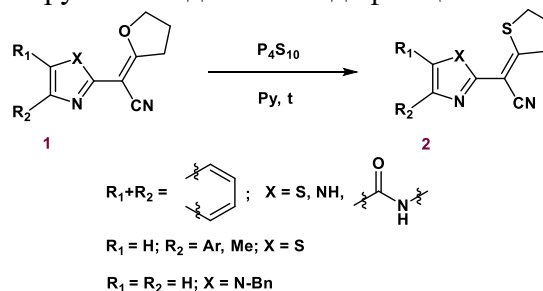
# СИНТЕЗ ТА МОДИФІКАЦІЯ 2-ГЕТАРИЛ-2-ТЕТРАГІДРОТІОФЕН-2-ІЛІДЕН-АЦЕТОНИТРИЛІВ

*Байдюк А.В., Хиля О.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [baidyuk.ann@gmail.com](mailto:baidyuk.ann@gmail.com)

Метою роботи був синтез (Z)-2-гетарил-2-тетрагідротіофен-2-іліден-ацетонітрилів як перспективних сполук поліфункціонального характеру та їх подальша модифікація.

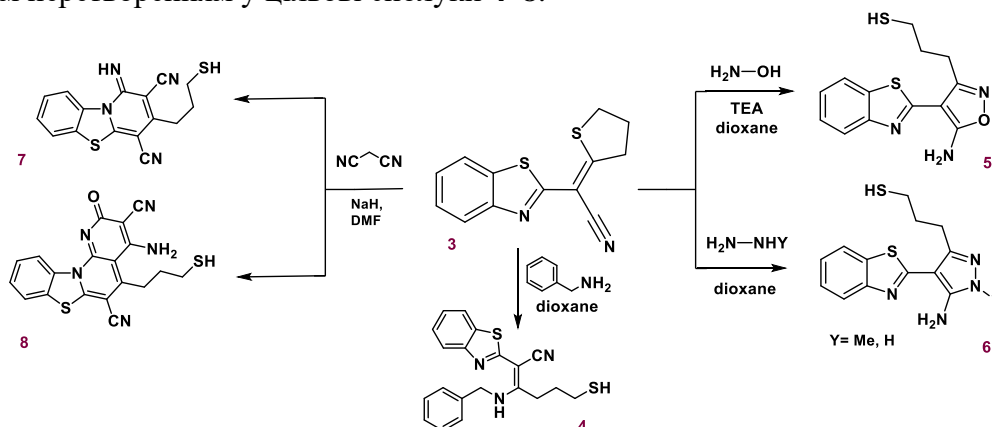
Фуранові аналоги є проміжними продуктами у синтезі біологічно активних речовин – інгібіторів дигідрофолат-редуктази, на базі чого можуть бути створені препарати антибактеріальної, антивірусної та протиракової дії [1,2], а введення тіольного фрагменту може сприяти підвищенню їх ефективності.



Враховуючи результати попередніх досліджень [3], найбільш детально була вивчена взаємодія бензотіазол-2-іл-(тетрагідротіофен-2-іліден)-ацетонітрилу **3** з:

- *N*-нуклеофілами – в результаті чого відбувається розкриття тетрагідротіофенового циклу з утворенням (Z)-2-(бензотіазол-2-іл)-6-меркапто-3-аміно-2-гексенітрилу **4**;
- 1,2-*N,N(O)*-бінуклеофілами – наслідком чого є регіоселективна рециклізація у відповідні похідні оксазолу **5** та піразолу **6**;
- *C*-нуклеофілами – з утворенням три- та тетрациклічних систем з ціанопіридиновим фрагментом **7** та **8** відповідно. Слід зазначити, що циклічні похідні **7**, **8** виявляють флуоресцентні властивості і в подальшому можуть бути досліджені на придатність до використання в якості флуоресцентних маркерів.

Першим етапом наведених нуклеофільних модифікацій є утворення адуктів Міхаеля з подальшим перетворенням у цільові сполуки **4–8**.



[1] Khilya O.V., Milokhov D. S., Kononets L. A., Kobzar O. L., Vovk A. I., Volovenko Y. M. Synthesis and evaluation of new 2,6-diamino-5-hetarylpyrimidines as inhibitors of dihydrofolate reductase. *Monatsh. Chem.* **2017**, 149(4), 813–822.

[2] Мілохов Д. С., Воловенко Ю.М., Вовк А.І., Кононець, Л.А. Похідні 6-аміно-2,4-заміщених-5-гетарилпіримідинів, спосіб отримання та застосування їх як засобів антибактеріальної, антивірусної та протиракової дії. *Пат. України № 104630*. Опубліковано 25.02.2014, Бюл. № 4.

[3] Рижа Н.С., Байдюк А.В., Хиля О.В., Воловенко Ю.М. Рециклізація похідних (тіо)енолонітрилів під дією *C*-нуклеофілів та 1,2-*N,N(O)*-бінуклеофілів: матеріали XXI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 20–22 травня 2020 р.), с. 172.

## ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ФТОРОМЕТИЛЬНІ ПОХІДНІ ЦИКЛОБУТАНІВ

*Бобовський Б.В.<sup>1,2</sup>, Демчук О.П.<sup>2,3</sup>, Грищук О.В.<sup>1,2</sup>, Гордієнко О.В.<sup>1</sup>,  
Волочнюк Д.М.,<sup>1,2,3</sup> Григоренко О.О.<sup>1,2</sup>*

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

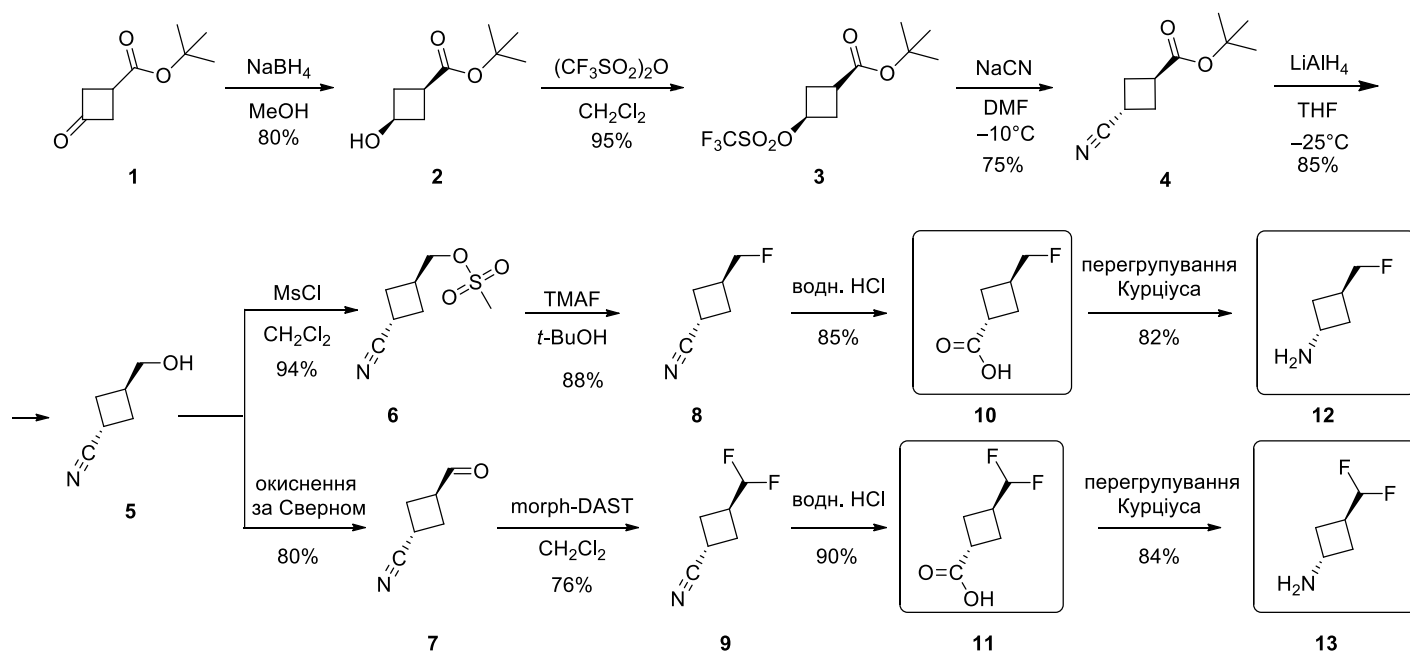
<sup>2</sup> ТОВ НВП «Снамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78;

<sup>3</sup> Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5  
[bbobovskiy@gmail.com](mailto:bbobovskiy@gmail.com)

Фторовані конформаційно обмежені мотиви широко визнані перспективними хемотипами для відкриття сучасних лікарських засобів. Введення фторованих замісників у насичені циклічні системи має комплексний вплив на фізико-хімічні властивості, що важливо для фармакокінетичних властивостей відповідних похідних.

Серед відомих фторованих циклічних систем похідні циклобутану представляють особливий інтерес завдяки унікальним конформаційним властивостям такого кільця. На даний момент ця тематика є недостатньо дослідженою, а підходів, які дозволяють отримувати діастереомерно чисті фторовані циклобутани, відомо дуже мало.

У ході дослідження був розроблений синтетичний підхід до синтезу фторовмісних похідних 1,3-заміщених циклобутанів. Одним з ключових етапів синтезу було отримання діастереомерно чистого ціаноестеру **4**, що включав S<sub>N</sub>2 реакцію за участі трифлільної похідної **3**. Важливо відзначити, що таке перетворення для тозилатних похідних відбувалося за більш жорстких умов та з утворенням діастереомерної суміші продуктів. Наступним важливим етапом було селективне відновлення естерного угруповання в присутності нітрильної групи, яке відбувалося за низьких температур з використанням алюмогідриду літію і дозволяло отримувати ціаноспирт **5**. З нього в три стадії з високими виходами ми отримали цільові кислоти **10**, **11**, з яких за реакцією Курціуса було одержано відповідні аміни **12** та **13**.



Запропонований синтетичний підхід дозволяє синтезувати широкий спектр діастереомерно чистих похідних 1,3-заміщених циклобутанів, які можуть бути використані як перспективні будівельні блоки для потреб медичної хімії.

# КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ КАРБОНІЗОВАНОГО МЕТИЛОВОГО ЕФІРУ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ З ПІПЕРАЗИНОМ

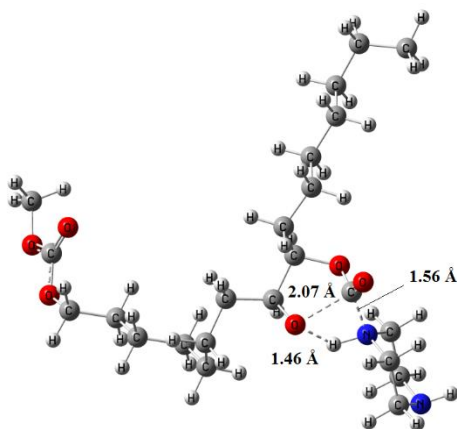
*Борисенко І.О.*

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
49010, Дніпро, пр. Гагаріна, 72; E-mail: [borysenkoir@gmail.com](mailto:borysenkoir@gmail.com)

Закономірності кінетики і механізм приєднання амінів до циклокарбонатів стали інтенсивно вивчатися через потенційне застосування цієї реакції в хімії «зеленого» поліуретану. Олігомери з циклокарбонатними групами для нових уретанів часто отримують з рослинних масел (соєва, соняшникова, пальмова, лляна, оливкова, рапсова та ін.) шляхом їх окиснення, що супроводжується утворенням епоксидовмісних тригліцеридів з подальшою їхньою каталітичною карбонізацією. Умови синтезу таких олігомерів з рослинної сировини докладно описані в роботах [1–3].

Метою даної роботи є квантово-хімічне дослідження механізму реакції карбонізованого метилового естеру ріпакової олії з піперазином. Нами було застосовано алгоритм генерації та оцінки можливих каналів реакції, що складається з декількох етапів: 1) конформаційний аналіз молекули субстрату за методикою GMMX з застосуванням програми PcModel 8.5; 2) локалізація на основі отриманих конформерів структур перехідних станів та передреакційних комплексів у наближенні B3LYP/6-31G\* у програмному пакеті Gaussian16; 3) обчислення енергій активації реакції та загального вкладу конформерів у сумарну константу швидкості реакції.

Отримані результати показали найбільш вірогідний маршрут реакції з енергією активації 37,35 ккал/моль та внеском у сумарну константу швидкості реакції 27,7%. Структура перехідного стану, що відповідає найбільш енергетично вигідному маршруту реакції, зображена на рис.1.



**Рис.1.** Структура перехідного стану реакції карбонізованого метилового естеру ріпакової олії з піперазином, розрахована в наближенні B3LYP/6-31G\* в газовій фазі.

## Література:

- [1]. Datta, J.; Włoch, M. Progress in non-isocyanate polyurethanes synthesized from cyclic carbonate intermediates and di- or polyamines in the context of structure–properties relationship and from an environmental point of view. *Polymer Bulletin* **2015**, 73(5), 1459–1496.
- [2] Bähr, M.; Mülhaupt, R. Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion. *Green Chemistry*, 2012, 14(2), p. 483.



# ОДНОСТАДІЙНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ 1,6-ПОЛІМЕТИЛЕНПІРИМІДИН-2,4-ДІОНІВ

*Чайка Н.А.<sup>1,2</sup>, Швиденко К.В.<sup>1</sup>, Назаренко К.Г.<sup>1</sup>,  
Швиденко Т.І.<sup>1</sup>, Костюк О.М.<sup>1</sup>*

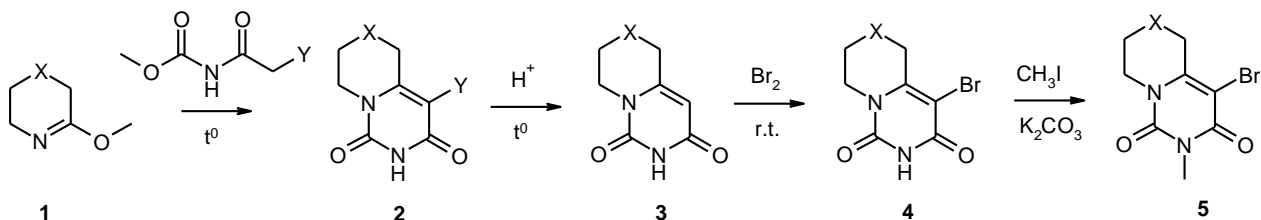
<sup>1</sup>Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, Мурманська, 5; [shved1977@ua.fm](mailto:shved1977@ua.fm)

<sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Горького Сікорського», 03056, Київ, пр. Перемоги, 37.

Відомо, що фрагмент піримідин-2,4-діону присутній у складі багатьох фізіологічно активних сполук. Заміщені піримідин-2,4-діони структурно подібні до азотистих основ урацилу і тиміну, які у складі нуклеотидів беруть участь у зберіганні та передачі генетичної інформації [1]. Але, незважаючи на це, їх 1,6-поліметиленпохідні вивчені недостатньо, а відомі методи їх синтезу багатастадійні [2-4].

У даній роботі ми пропонуємо одностадійний метод синтезу 1,6-поліметиленпіримідин-2,4-діонів, що ґрунтується на взаємодії циклічних імідатів з (2-ціаноацетил)-етилкарбаматом або з метиловим естером 3-метоксикарбоніламіно-3-оксопропіонової кислоти. Надлишок циклічного імідату в даному випадку відіграє роль основи. Згідно запропонованого підходу нами були синтезовані різноманітні 3-N-N конденсовані піримідин-2,4-діони (**2**) з хорошими виходами в препаративних кількостях.

Кислотний гідроліз ціано- або естерної функції сполук (**2**) супроводжується декарбоксілуванням і дозволяє отримати відповідні 5-N 1,6-поліметиленпіримідин-2,4-діони (**3**). З огляду на підвищену кислотність атома водню в 5-му положенні піримідинового циклу нами були отримані відповідні бромпохідні (**4**) при дії молекулярного бром у м'яких умовах. Подальшої дії поташу виявляється достатньо для генерації аніону із сполуки (**4**) і алкілування метил йодидом по 3-му положенню піримідинового циклу з утворенням похідних (**5**).



X = bond, O, CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NBoc  
Y = CN, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Отже, нами розроблений зручний метод синтезу 1,6-поліметиленпіримідин-2,4-діонів, що дозволяє отримувати їх різноманітні функціональні похідні в препаративних кількостях.

## Література:

- [1] Kittaka A., Tanaka H., Yamada N., Kato H., Miyasaka T. *Nucleosides Nucleotides* **1997**, *16* (7-9), 1423–1426.
- [2] Slifirski G., Krol M., Kleps J., Podsadni P., Belka M., Vaczek M. *et al. Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *180*, 383–387.
- [3] Huang H.-M., Procter D.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (24), 7770–7775.
- [4] Donets P. A., Cramer N. *Angew. Chem.* **2015**, *54* (2), 633–637.

# СИНТЕЗ ШЕСТИЛАНКОВИХ СУЛЬТАМІВ З АНЕЛЬОВАНИМ КАРБОЦИКЛІЧНИМ ЧИ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМ ЗАМІСНИКОМ

Чучвера Я.О.<sup>1,2</sup>, Дяченко М.С.<sup>2</sup>, Добриденєв О.В.<sup>1,2</sup>, Воловенко Ю.М.<sup>1</sup>

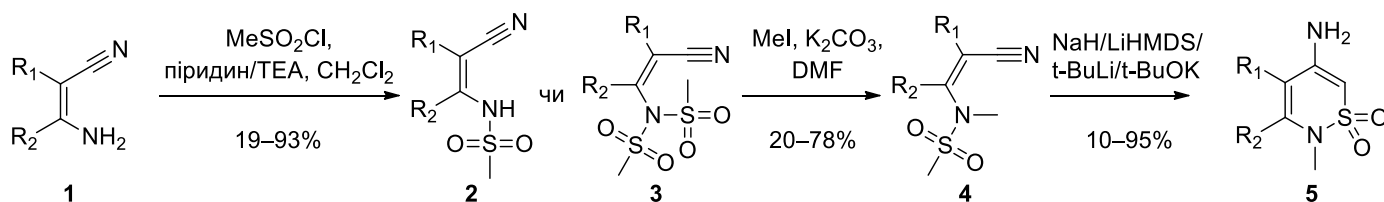
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка 02094, Київ, вул. Володимирська 64/13;

<sup>2</sup> ТОВ НВП «Єнамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька 78

[chuchvera97@ukr.net](mailto:chuchvera97@ukr.net)

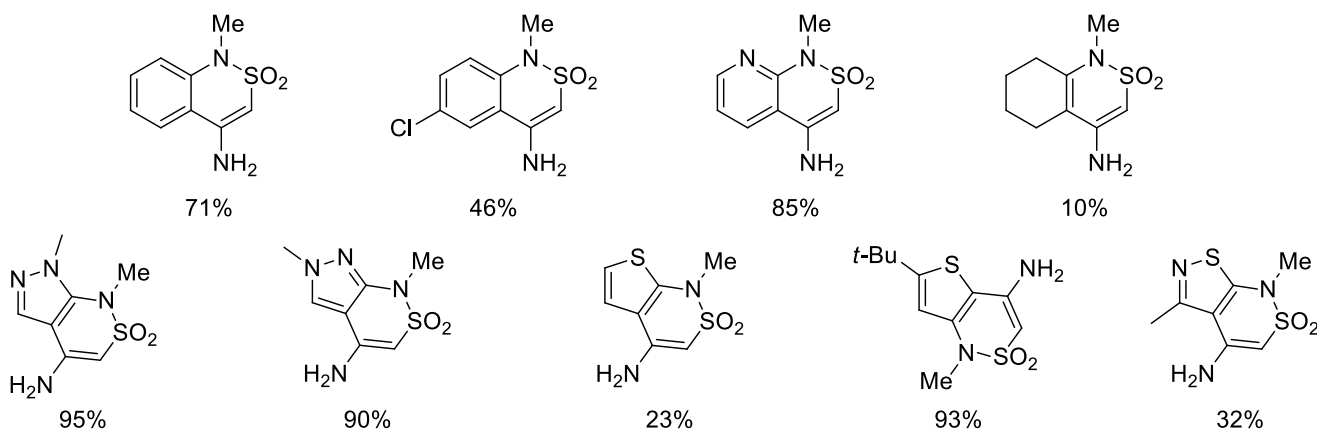
Циклічні сульфонаміди, або ж сультами, є досить важливим класом органічних сполук. Отримання нових похідних відриває широкі можливості не лише в органічному синтезі як перспективних білдинг-блоків, а й також в медицині та агропромисловому секторі, оскільки, як відомо, сультами володіють широким спектром біологічної активності. Завдяки цьому інтерес до даного класу сполук постійно зростає, і це призводить до розробки нових методів синтезу відповідних похідних.

Саме тому нами був розроблений новий підхід до синтезу 4-аміно-1-метил-1*H*-цикло[с][1,2]тіазин 2,2-діоксидів. Він ґрунтується на мезильованні віцинальних амініонітрилів **1** з утворенням відповідних моно- **2** та бізмезильованих амінів **3** які в подальшому зазнають алкілювання алкілгалогенідом, у нашому випадку метилйодидом. Утворені *N*-метил-сульфонаміди **4** в умовах CSIC (Carbanion mediated Sulfonate (Sulfonamido) Intramolecular Cyclization) реакції перетворювались у відповідні сультами **5**.



R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = циклоалкен чи гетероцикл

У ході даних досліджень нам вдалось розробити новий підхід для синтезу сульфонамідів та синтезувати ряд анельованих карбо- та гетероциклічних похідних, які в подальшому можуть використовуватись без змін, а також зазнавати хімічних модифікацій.



## КВАНТОВО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛЮКУРОНОВОЇ КИСЛОТИ

*Діль К.В., Оковитий С.І.*

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара  
49000, Дніпро, проспект Гагаріна, 72; [katerina.vlodimirovna@ukr.net](mailto:katerina.vlodimirovna@ukr.net)

Важливим напрямком у розвитку харчових продуктів, що містять функціональні інгредієнти у вигляді біологічно активних речовин з високою реакційною здатністю є створення раціональних, безпечних, енерго- та ресурсозберігаючих технологій, що дозволяють керувати процесами асиміляції та дисиміляції нутрієнтів в організмі людини. Один з таких напрямків – глюкуроновий, він є одним з найбільш лояльних шляхів виведення токсинів з організму. Для його реалізації необхідно залучити фермент УДФ глюкуронозилтрансферазу також залучаються ферменти ацетил КоА, амін N-ацетилтрансфераза, сульфотрансфераза, глутатіон S-трансфераза, цистеїн-кон'югуючі β-ліази.

У зв'язку з тим, що у всьому світі відмічається зниження ферментної активності, тобто в організмі людини глюкуронова кислота синтезується слабо, починаючи вже з 25-ти річного віку, необхідним став пошук зовнішніх джерел глюкуронової кислоти і вивчення механізму їх засвоєння в організмі людини. Для цього в першу чергу було проведено квантово-хімічне дослідження, що дозволило обґрунтувати доцільність розробки в подальшому харчових середовищ до складу яких входить глюкуронова кислота (рис.1).

**Методи дослідження.** Вивчення квантово-хімічної моделі глюкуронової кислоти здійснювалося напівемпіричним методом РМЗ у фазовій фазі за допомогою програми Gaussian-09. Візуалізація проводилася за допомогою програми GaussView-5.0.

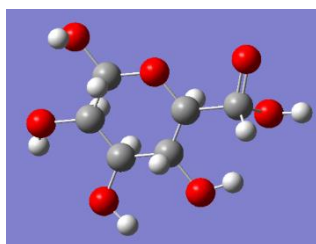


Рис. 1. Глюкуронова кислота

**Результати та обговорення.** Оптимізацію геометрії здійснювали для пошуку стійких молекулярних структур і перед початком молекулярно-динамічних експериментів. За допомогою напівемпіричних і квантово-хімічних методів розраховано поверхню потенційної енергії фрагмента молекули глюкуронової кислоти. За результатами проведеного конформаційного аналізу глюкуронової кислоти було вибрані найбільш стійкі конформери, що можуть бути використанні для наступної побудови димерів та тетрамерів з іонами  $\text{Ca}^{2+}$ . Поверхня потенційної енергії фрагмента молекули глюкуронової кислоти є потенціалом взаємодії в ізольованій молекулі атомних ядер. В мінімумах на поверхні потенційна енергія має тільки позитивне значення.

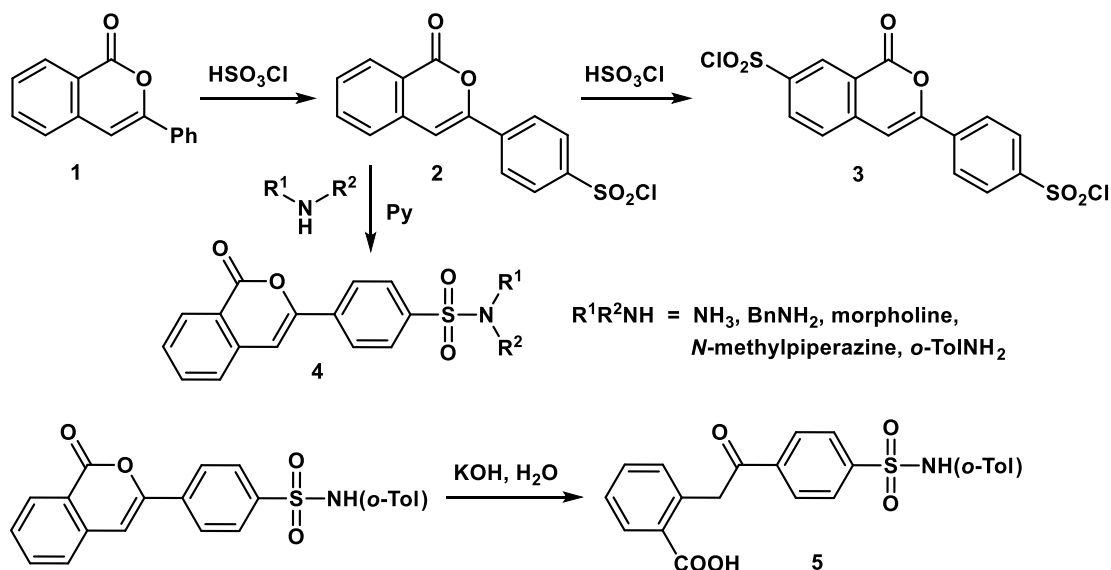
**Таким чином,** теоретичне дослідження квантово-хімічних характеристик глюкуронової кислоти підтверджують здатність розчинятися в розчинах і змінювати в бік підвищення активну кислотність суміші. Можна сказати, що молекула глюкуронової кислоти може бути використана для створення іммобілізації полімерних матриць біологічно активних речовин, які в свою чергу можуть знайти своє застосування в харчовій промисловості в якості регулятора функціонально-технологічних властивостей готових виробів.

# ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТА ХІМІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ СУЛЬФОНІЛЬНИХ ПОХІДНИХ 3-АРИЛ-1*H*-ІЗОХРОМЕН-1-ОНУ

Глотов С.В., Шабликіна О.В., Хилія В.П.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [sergey.glotov@gmail.com](mailto:sergey.glotov@gmail.com)

Природні оксигеновмісні гетероцикли – ізокумарини або 1*H*-ізохромон-1-они – з фенільним замісником у положенні 3 є структурними ізомерами флавоноїдів; але, водночас, завдяки високій реакційній здатності фрагменту лактону, володіють унікальними властивостями, відмінними від інших гетероциклічних похідних ряду піронів [1]. При створенні синтетичних аналогів природних 3-арилізокумаринів видозміни базового фрагменту направлені передусім на підвищення практичної корисності продуктів; таким є, зокрема, введення фармакофорної сульфамідної групи. Раніше нами була здійснена модифікація структури 3-фенілізокумарину шляхом приєднання амінокислотних залишків через сульфамідну групу до 3-фенілізокумарину [2]. В даній роботі нами була досліджена можливість отримання нових сульфамідів на основі незаміщеного 3-фенілізокумарину.



Стратегічно введення сульфонамідної групи в молекулу 3-арилізокумарину відбувається в два етапи: сульфохлорування ароматичного замісника ізокумарину та взаємодія сульфохлориду з відповідним аміном. Внаслідок сульфохлорування 3-фенілізокумарину **1** можна отримати не лише моноссульфохлорид **2**: при більш високій температурі і в присутності великого надлишку хлоросульфонової кислоти вдалось отримати дисульфохлорид **3**. Було встановлено, що при обробці сульфохлориду деякими первинними аліфатичними амінами одночасно з утворенням сульфонамідної групи речовин **4** може відбуватися реакція за лактонним фрагментом, а вторинні та ароматичні аміни реагували майже без побічних продуктів. На відміну від більш лабільних сульфонамідних похідних ізокумарину з амінокислотними залишками [2], лактоновий фрагмент сульфонаміду **4** із залишком 2-метиланіліну вдалось розкрити у кислоту **5** лише в сильно лужних умовах при нагріванні.

[1] Barry, R. D. *Chem. Rev.* **1964**, 64 (3), 229–260.

[2] Riabchenko, A. A.; Shablykina, O. V.; Shilin, S. V.; Chumachenko, S. A.; Khilya, V. P. *Ukr. Bioorg. Acta* **2020**, 15 (2), 27–32.

## SUBSTITUTED CHROMEN-2-ONES: SYNTHESIS AND INTERACTION WITH *N,N*- AND *N,O*-NUCLEOPHILIC REAGENTS

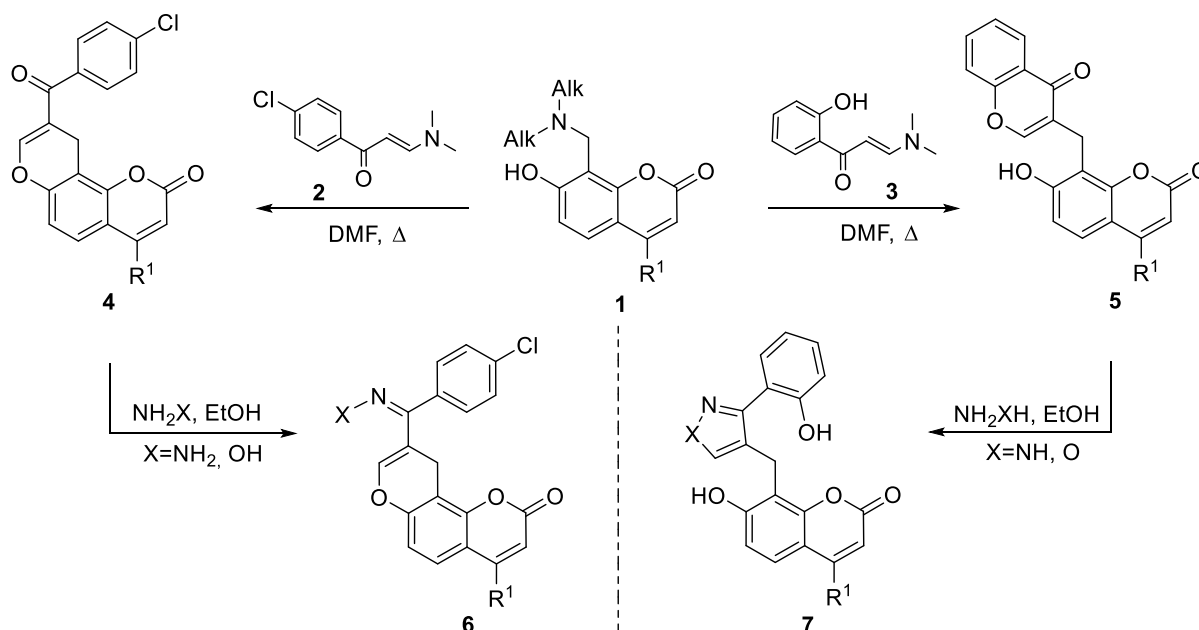
*Hlibov E.K.<sup>1,2</sup>, Moskvina V.S.<sup>1</sup>, Shokol T.V.<sup>1</sup>, Khilya V.P.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
Kyiv, Volodymyrska Str. 64;

<sup>2</sup> Enamine Ltd., Kyiv, Chervonotkatska Str. 78

Chromen-2-ones are important structural motifs in many naturally occurring compounds and have been shown to display a variety of biological activities. Additionally, chromen-2-ones represent particularly useful synthetic building blocks in organic and medicinal chemistry and have substantial application as laser dyes and photo sensitizers.

Herein, we report the general synthesis of polycyclic oxygen-containing scaffolds based on one-pot process from coumarin Mannich bases **1** with substituted aromatic enamines. Coumarin Mannich bases **1** reacted with enaminoketone **2**, undergoing deamination process only and giving 9-(4-chlorobenzoyl)pyrano[2,3-*f*]chromen-2(10*H*)-ones (**4**). When coumarin Mannich bases **1** reacted with enaminoketone **3**, the deamination was followed by a subsequent intramolecular rearrangement to give 7-hydroxy-8-((4-oxo-4*H*-chromen-3-yl)methyl)-2*H*-chromen-2-ones (**5**). It turned out that the interaction of chromenone **4** with hydrazine hydrate or hydroxylamine hydrochloride in EtOH under reflux conditions led to formation of appropriate hydrazones and oximes – products **6**, and the interaction of chromenone **5** was accompanied by nucleophilic attack at C-2 of the chromone ring with consequent ring opening, followed by an intramolecular hydrazone formation and pyrazole ring closure with products **7** formation.





## СИНТЕЗ ПОХІДНИХ НАСИЧЕНИХ БІЦИКЛІЧНИХ СИСТЕМ З ФРАГМЕНТОМ АНЕЛЬОВАНОГО ЗА ГРАННЮ *b* ТЕТРАГІДРОФУРАНУ

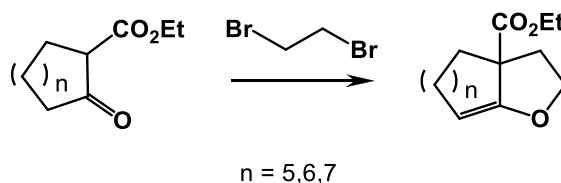
*Капелюха А.О.<sup>1,2</sup>, Турченко В.В.<sup>2</sup>, Григоренко О.О.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [kapeluha.ann00@gmail.com](mailto:kapeluha.ann00@gmail.com)

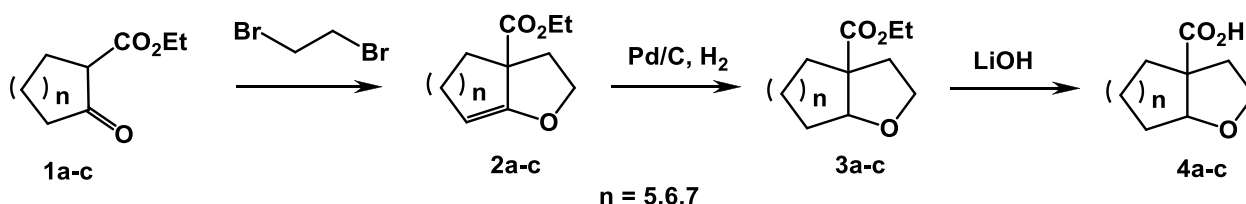
<sup>2</sup> ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м.Київ, вул. Червоноткацька, 67

Одним з завдань сучасної органічної хімії є синтез сполук, що містять фрагменти природних речовин, які мають тенденцію до проявлення високої біологічної активності. Серед них часто зустрічаються оксигеновмісні гетероцикли, зокрема похідні, що містять тетрагідрофурановий фрагмент. Вміст оксигену суттєво зменшує ліпофільність і підвищує розчинність сполуки, що є важливим для потенційних лікарських препаратів. Саме тому пошук зручних препаративних підходів до синтезу речовин з тетрагідрофурановим фрагментом, а також подальше дослідження їх біологічної активності є перспективним та актуальним завданням.

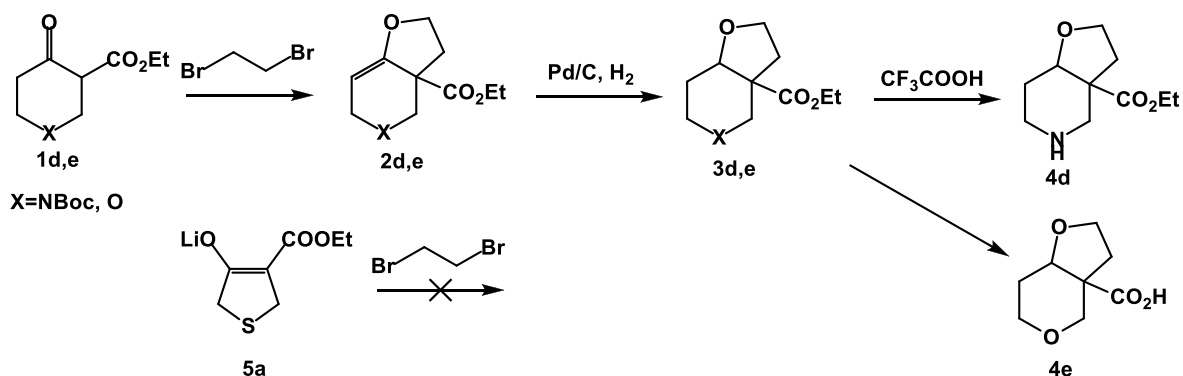
В даній роботі було досліджено синтез біциклічних сполук з фрагментом анельованого за гранню *b* тетрагідрофурану. Розроблена універсальна методика, яка дозволяє проводити процес включення тетрагідрофуранового циклу до молекули в одну стадію з використанням комерційно доступних реагентів за наступною схемою:



Також було проведено відновлення подвійного зв'язку в сполуках **1a-c** для отримання насиченої біциклічної системи та гідролізу естерової групи. Реакції проходять з гарними виходами.



Нарешті, було проведено успішний синтез аналогічних сполук **4d,e** на основі похідних пірану та *N*-Вос-піперидину. Одержані біциклічні похідні піперидину представляють ще більший інтерес, адже є біфункціональними. На жаль, спроби циклізації за участю тетрагідротіофенової похідної **5a** не були успішними.



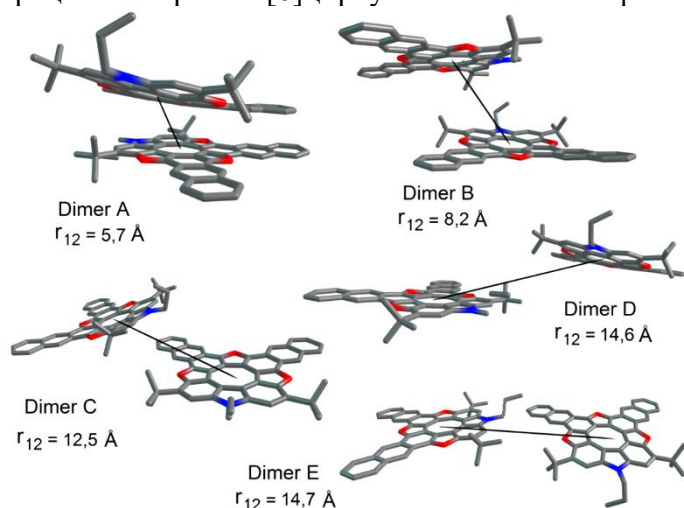
# ПРОВІДНІСТЬ ДІАНТРАЦЕНІЛАЗАТРИОКСА[8]ЦИРКУЛЕНУ

*Карауш-Кармазін Н.М., Баршніков Г.В., Мінаєв Б.П.*

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 81; e-mail [karaush22@ukr.net](mailto:karaush22@ukr.net)

Для визначення провідності нового синтезованого діантраценілазатриокса[8]циркулену [1] нами були розраховані інтеграли переносу носіїв зарядів ( $V$ ) між окремими парами молекул (димерами) (Рис. 1), виділених із даних рентгеноструктурного аналізу (РСА), із застосуванням фрагментарного підходу, реалізованого у програмному пакеті ADF 2018.

Встановлено, що енергії реорганізації дірок та електронів ( $\lambda_+/\lambda_-$ ) цього циркулену мають досить низькі значення і дорівнюють 0,083 та 0,103 еВ, відповідно. З таблиці 1 видно, що незважаючи на нижчу енергію реорганізації дірок, діантраценілазатриокса[8]циркулен показує значно вищу рухливість електронів ( $2,258 \text{ см}^2/(\text{В с})$ ) ніж дірок ( $0,205 \text{ см}^2/(\text{В с})$ ). Це можна пояснити тим, що інтеграл переносу електронів є в чотири рази вищим для димеру А, в якому молекули циркулену утворюють  $\pi$ -стекинг асоціати з відстанню між паралельними площинами  $5,7 \text{ \AA}$  (Рис. 1). Для інших димерів В–Е відстані між центрами молекул є значно більшими ( $8,2\text{--}14,7 \text{ \AA}$ ), що перешкоджає ефективному електронному перекриванню, тому інтеграли переносу дірок та електронів є значно нижчими для цих димерів. Слід зазначити, що в порівнянні з іншими досліджуваними нами гетероциркуленами [2], діантраценілазатриокса[8]циркулен є найбільш ефективним напівпровідником  $n$ -типу.



**Рис. 1.** Структури димерів діантраценілазатриокса[8]-циркулену, виокремлені з його кристалічної упаковки. Міжмолекулярні відстані від центру до центру ( $r_{12}$ ) наведені чорними лініями. Атоми Карбону позначено сірим кольором, Оксигену – червоним, Нітрогену – синім. Атоми Гідрогену не позначено для спрощення сприйняття структур.

**Таблиця 1.** Відстані між центрами молекул у димері ( $r$ , Å), енергії реорганізації ( $\lambda$ , еВ), інтеграли переносу ( $V$ , меВ), швидкості переносу ( $W$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) та мобільності носіїв зарядів ( $\mu$ ,  $\text{см}^2/(\text{В с})$ ) для діантраценілазатриокса[8]циркулену розраховані методом B3LYP/DZP

| Димер    | $r$  | Енергія реорганізації |             | Інтеграл переносу |        | Швидкість переносу    |                       | Мобільність носіїв зарядів |         |
|----------|------|-----------------------|-------------|-------------------|--------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|---------|
|          |      | $\lambda_+$           | $\lambda_-$ | $V_+$             | $V_-$  | $W_+$                 | $W_-$                 | $\mu_+$                    | $\mu_-$ |
| <b>A</b> | 5,7  | 0,083                 | 0,103       | -19,66            | -77,58 | $9,98 \times 10^{12}$ | $1,16 \times 10^{14}$ | 0,205                      | 2,258   |
| <b>B</b> | 8,2  |                       |             | -0,76             | 0,35   | $1,49 \times 10^{10}$ | $2,36 \times 10^9$    |                            |         |
| <b>C</b> | 12,5 |                       |             | -1,96             | 2,97   | $9,92 \times 10^{10}$ | $1,70 \times 10^{11}$ |                            |         |
| <b>D</b> | 14,6 |                       |             | 0,33              | 0,07   | $2,81 \times 10^9$    | $9,46 \times 10^7$    |                            |         |
| <b>E</b> | 14,7 |                       |             | -7,02             | 0,13   | $1,27 \times 10^{12}$ | $3,26 \times 10^8$    |                            |         |

## Література:

- [1] Pedersen, S. K. et al. Dianthracenylazatrioxa[8]circulene: synthesis, characterization and application in OLEDs. *Chem. Eur. J.* **2021**, doi.org/10.1002/chem.202100090.  
[2] Karaush-Karmazin, N. N. et al. Impact of molecular and packing structure on the charge-transport properties of hetero[8]circulenes. *J. Mat. Chem. C* **2021**, 9 (4), 1451-1466.

### 3-ГЕТАРИЛ-1Н-ІЗОХРОМЕН-1-ОНИ В РЕАКЦІЯХ З ГІДРАЗИНОМ

*Колосовська А.І.<sup>1</sup>, Коноваленко А.С.<sup>2</sup>, Шабликін О.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

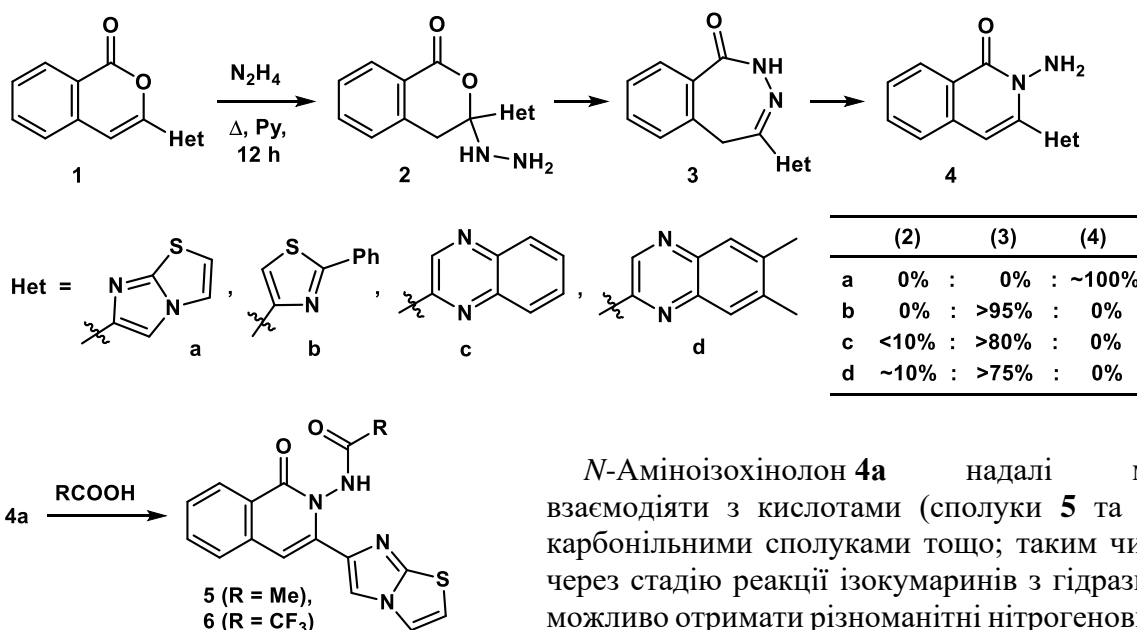
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [alinakolosovskaya22@gmail.com](mailto:alinakolosovskaya22@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України,  
02660, Київ, Мурманська 1

Взаємодія 3-заміщених ізокумаринів з гідрaziном, що має характер рециклізації, цікава передусім як зручний метод синтезу 3-арил-2,3-бензодіазепінів, ізомерних 1-арил-2,3-бензодіазепінам, найбільш відомий представник яких – Грандаксин (Тофізопам) – є ефективним транквілізатором. В наш час серед похідних бензодіазепінонового ряду активно ведуться пошуки нових препаратів для лікування розладів нервової системи. Таким чином, способи синтезу, а також властивості 3-заміщених 2,3-бензодіазепінонів заслуговують на увагу.

Раніше нами було встановлено, що рециклізація ізокумаринового циклу під дією гідразину відбувається через низку проміжних продуктів з утворенням насамкінець *N*-аміноізохінолонів [1]. Припустивши, що швидкість утворення і відносна стійкість продуктів залежить від характеру замісників, ми дослідили це перетворення для ряду ізокумаринів **1a-d** з нітрогеновмісними гетероароматичними замісниками у положенні 3.

Рециклізації в усіх випадках передувало приєднання молекули гідразину за положенням 3 ізохромонової системи (сполуки загальної формули **2**). Їх рециклізація дає бензодіазепінони **3**, які в свою чергу можуть перетворюватись на *N*-аміноізохінолони **4**. На схемі наведено співвідношення продуктів, що утворюються в ідентичних умовах після повної конверсії речовин **1a-d**. Цікаво, що речовина **1a** в умовах реакції практично повністю перетворюється на ізохінолон **4a** (без можливості фіксації сполуки **3a**), а рециклізація сполуки **1b** зупиняється на стадії бензодіазепінону **3b**, який, всупереч літературним даним, не дає ізохінолон **4** навіть при тривалій обробці кислотою.



*N*-Аміноізохінолон **4a** надалі може взаємодіяти з кислотами (сполуки **5** та **6**), з карбонільними сполуками тощо; таким чином, через стадію реакції ізокумаринів з гідрaziном можливо отримати різноманітні нітрогеновмісні гетероциклічні похідні.

[1] Шабликін, О. В.; Крехова, О. Ф.; Коноваленко, А. С.; Москвіна, В. С.; Хиля, В. П. Взаємодія 3-піридил- та 3-(імідазо[1,2-*a*]піридин-2-іл)ізокумаринів з гідрaziном. *Доп. Нац. акад. наук Укр.* **2018**, (12), 71–78.

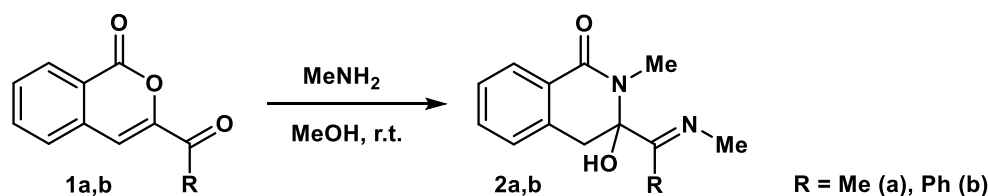
## ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ 3-АЦЕТИЛІЗОКУМАРИНУ З БЕНЗИЛАМІНОМ

*Коноваленко А.С., Шабликін О.В., Шабликіна О.В., Броварець В.С.*

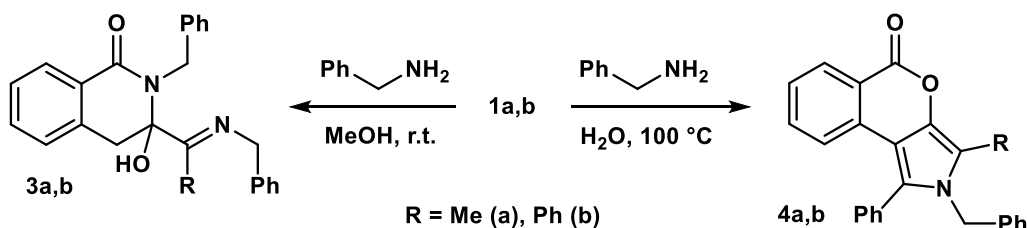
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В. П. Кухаря НАН України,  
02660, Київ, Мурманська 1; [konovalenko9456@gmail.com](mailto:konovalenko9456@gmail.com)

Незважаючи на те, що деякі ізокумарини з кетогрупою були синтезовані ще у 50-их рр. ХХ ст. [1], і тоді ж було продемонстровано значний синтетичний потенціал цих реакційно-здатних сполук, досі багато із аспектів хімії 3-кетоізокумаринів вивчено недостатньо. Так, відомості щодо реакцій таких карбонільних сполук із аміаком і простими первинними амінами нечисленні та суперечливі. Для перевірки цих даних нами було досліджено поведінку 3-ацетил- та 3-бензоїлізокумаринів (відповідно, **1a** та **1b**) у реакціях з аміаком, метил- та бензиламинами.

Виявилось, що у супереч з літературними даними нагрівання досліджуваних похідних **1a,b** у аміачному розчині призводить до утворення неідентифікованої суміші продуктів. Аналогічна ситуація спостерігалась при нагріванні сполук **1a,b** з 20 % водним розчином метиламіну; але при проведенні цієї реакції за кімнатної температури у водно-спиртовому середовищі з препаративним виходом утворюються похідні 3-гідрокси-3-(імінометил)-3,4-дигідроізохінолін-1(2*H*)-ону **2a,b** з відповідними замісниками.



Результат обробки кетонів **1a,b** бензиламином у водному середовищі залежав від температури. За кімнатної температури були отримані гідроксиізохінолони **3a,b**, аналогічні сполукам **2**, але підвищення температури до 100 °C дало неочікувані результати. Встановлення будови (зокрема з використанням РСА) сполук **4a,b**, вилучених внаслідок хроматографування складної реакційної суміші, виявило, що за положеннями 3 та 4 ізокумаринового фрагменту відбулося анелювання пірольної циклу за участю двох еквівалентів бензиламіну. Формування такої ізохромено[3,4-*c*]пірол-5(2*H*)-онової системи, вочевидь, потребує на певній стадії присутності окисника, у ролі якого може виступати кисень повітря; але деталі цього механізму потребують подальших досліджень і уточнень.



Отже, нами показано, що взаємодія 3-ацетил- та 3-бензоїлізокумаринів з бензиламином за високої температури не обмежується утворенням імінопохідних, а має складний характер і приводить до формування гетероциклічної системи ізохромено[3,4-*c*]пірол-5(2*H*)-ону.

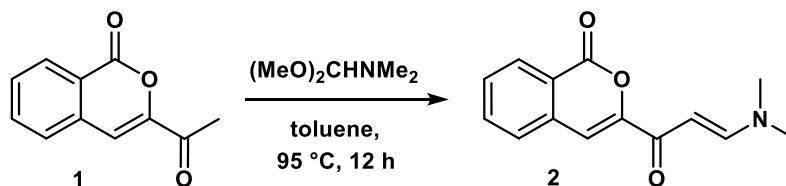
[1] Каневская, С.И.; Ковшарова, И.Н.; Линевиц, Л.И. *Сб. статей по общей химии* **1953**, (2), 1493–1498.

## ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ НА ОСНОВІ 3-(3-(ДИМЕТИЛАМІНО)АКРИЛОЇЛ)-1H-ІЗОХРОМЕН-1-ОНУ

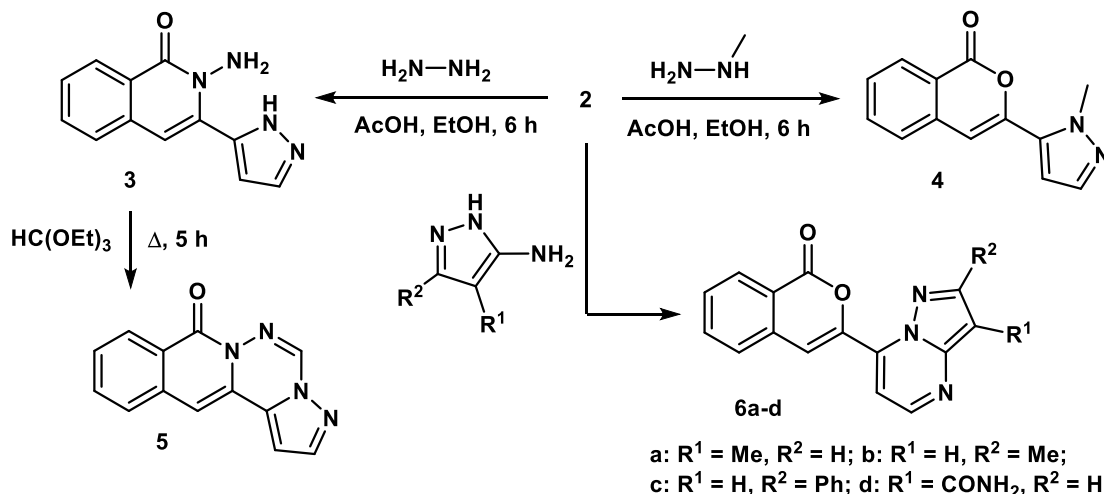
*Коноваленко А.С., Ключко С.В., Шабликін О.В., Шабликіна О.В.*

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії імені В. П. Кухаря НАН України,  
02660, Київ, Мурманська 1; [konovalenko9456@gmail.com](mailto:konovalenko9456@gmail.com)

3-Ацетилізокумарин (**1**) – поліфункціональна сполука з великим синтетичним потенціалом [1]. Характер реакційних центрів цієї молекули робить її сприйнятливою до реакцій, зокрема, з *N*-нуклеофілами, як за ацетильним фрагментом, так і за лактонним; в останньому випадку перетворення має характер рециклізації. Внаслідок формілювання активної метильної групи сполуки **1** за допомогою DMFDMA утворюється похідна **2** з додатковим електрофільним центром, що суттєво урізноманітнює можливості перетворень під дією *N*-нуклеofilів, особливо біфункціональних на зразок гідразинів та амідинів.



Так, з гідразином 3-(3-(диметиламіно)акрилоїл)-1*H*-ізохромен-1-он (**2**) реагує і за бічним замісником (утворюється піразольний цикл), і за ізохромоновим фрагментом (рециклізація у *N*-аміноізохінолон), що у підсумку приводить до утворення 2-аміно-3-(1*H*-піразол-5-іл)-ізохінолін-1(2*H*)-ону (**3**). У тих же умовах метилгідразин реагує лише із енамінокетонним фрагментом, даючи 3-(1-метил-1*H*-піразол-5-іл)-1*H*-ізохромен-1-он (**4**). Продукт **3** здатен до подальших синтетичних трансформацій – у реакції з триетилортоформіатом ця речовина утворює 8*H*-піразоло[1',5':4,5][1,2,4]тріазино[1,6-*b*]ізохінолін-8-он (**5**).



У реакції похідної **2** з  $\alpha$ -аміноазолами за участю, відповідно, енамінокетонного та амідинового фрагменту формується піримідиновий цикл, що дозволило синтезувати 3-(піразоло[1,5-*a*]піримідин-7-іл)-1*H*-ізохромен-1-они **6a-d**.

Таким чином, 3-ацетилізокумарин та синтезований на його основі 3-(3-(диметиламіно)-акрилоїл)-1*H*-ізохромен-1-он є перспективними об'єктами для створення нових 3-гетарил-заміщених похідних ізокумаринів та ізохінолонів.

[1] Reddy, G. M.; Garcia, J. R.; Yuvaraja, G.; Subbaiah, M. V.; Wen, J.-C. *J. Heterocycl. Chem.* **2020**, 57 (5), 2288–2296.

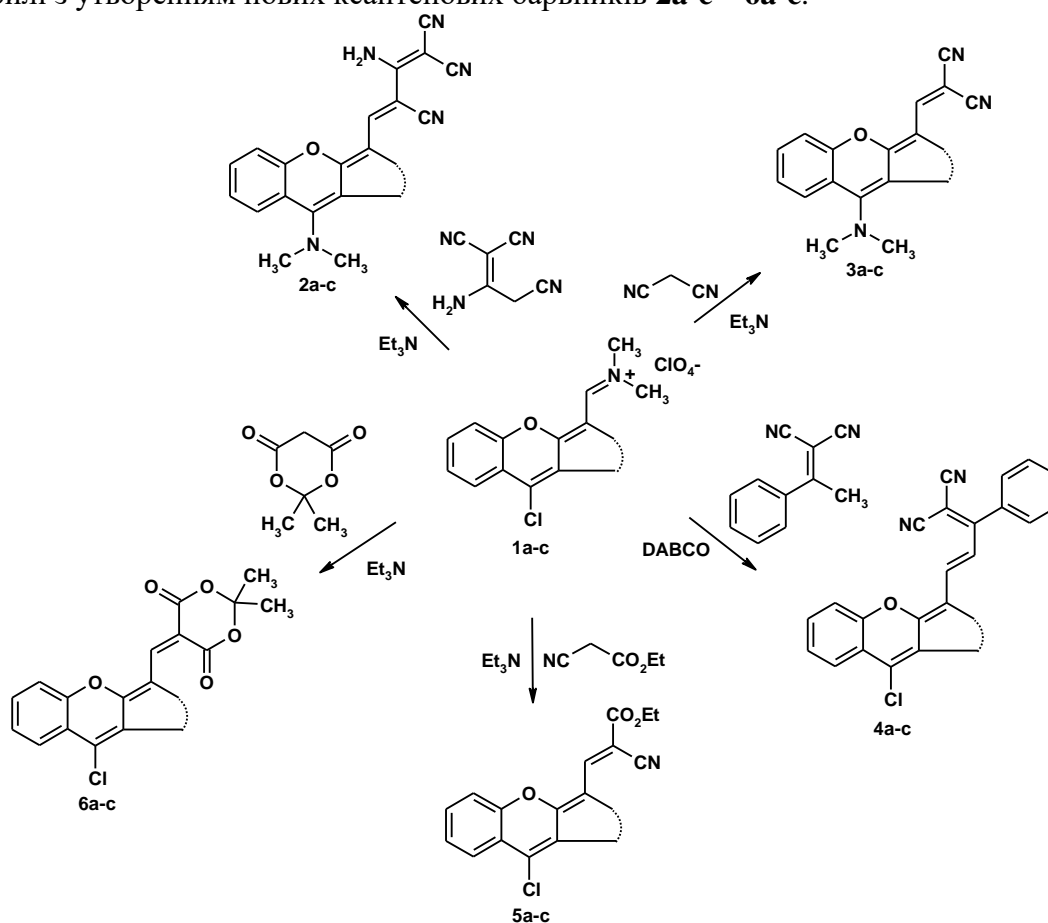


## СИНТЕЗ НОВИХ БАРВНИКІВ КСАНТЕНОВОГО ТИПУ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЇ КНОВЕНАГЕЛЯ

*Ковтун А.В., Варениченко С.А., Фарат О.К., Марков В.І.*  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»  
49005, Дніпро, просп. Гагаріна, 8; [kovtunchem@gmail.com](mailto:kovtunchem@gmail.com)

Похідні ксантену, включаючи бензоксантени, давно зарекомендували себе як флуоресцентні барвники з потужним арсеналом фотофізичних властивостей: високими коефіцієнтами поглинання та максимумами люмінесценції, відносно високою розчинністю у воді, відмінною світлостійкістю, квантовими виходами та низькою токсичністю *in vivo*. Завдяки таким показникам ксантенові похідні широко використовують у виробництві лазерних барвників та чутливих до рН середовища флуоресцентних матеріалів для біовізуалізації. На основі похідних формілксантенів синтезують низку флуоресцентних барвників, що випромінюють в ближній інфрачервоній області. Незважаючи на кількість робіт по даному напрямку досліджень, синтез нових ксантенових барвників здатних до люмінесценції залишається актуальним з фундаментальної та практичної точки зору.

В якості білдинг-блоків для синтезу раніше невідомих ксантенових барвників обрано хлорпохідні ксантену, які були отримані перегрупованням спіропохідних 1,3-бензодіоксин-4-онів під дією реагенту Вільсмайера-Хаака [1]. Заміщені ксантени **1a-c** вступають в реакцію конденсації Кньюенагеля з СН-кислотами за кімнатної температури, або при кип'ятінні в ацетонітрилі з утворенням нових ксантенових барвників **2a-c** – **6a-c**.



### Література:

[1] Farat O.K., Kovtun A.V., Varenichenko S.A., Mazepa A.V., Markov V.I. *Monatsh. Chem.* **2021**, 152, 95-101.

# DESIGN, SYNTHESIS AND *IN VITRO* EVALUATION OF NEW ACRIDINE DERIVATIVES AS TOPOISOMERASE I INHIBITORS

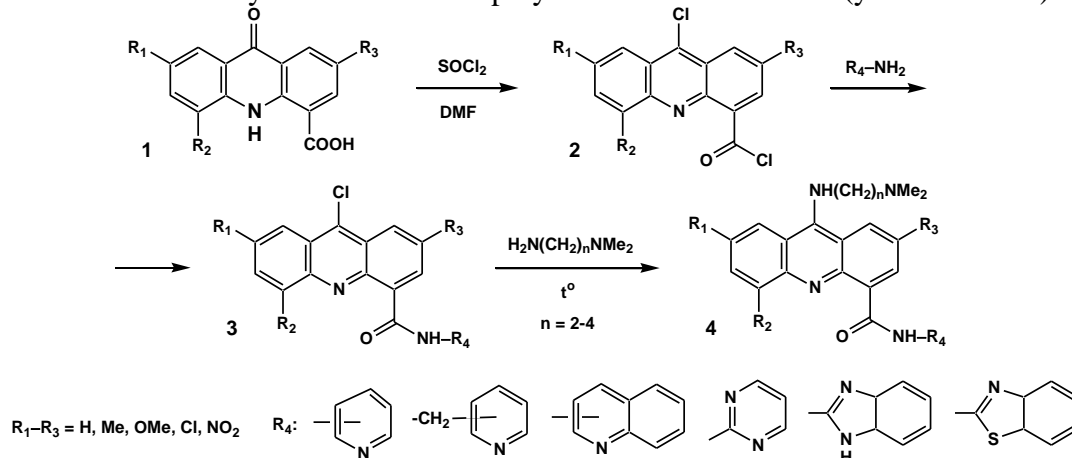
Negrutska V.V., Alexeeva I.V., Kostina V.G., Lysenko N.A.,  
 Kuziv Ia.B., Dubey I.Ya.

Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine,  
 150 Zabolotnoho str., 03143 Kyiv; [ya.b.kuziv@imbg.org.ua](mailto:ya.b.kuziv@imbg.org.ua)

Topoisomerases are enzymes that perform the relaxation of supercoiled DNA essential for DNA replication, transcription and repair. Topoisomerase I (TopoI) is an important molecular target for modern anticancer drugs. Most known inhibitors of TopoI are based on condensed heteroaromatic systems (acridines, benzophenanthridines, chromones, indole, carbazole and quinoline derivatives, etc.) able to efficiently bind to DNA or DNA-topoisomerase enzymatic complex [1].

In this study, we designed and synthesized a series of new potential TopoI inhibitors based on DNA-intercalating acridine core containing two basic fragments (N,N-dimethylaminoalkyl group at C-9 and less basic heterocyclic amine residue at C-4 position, respectively). These fragments were expected to enhance the ligand binding to anionic DNA backbone. Small substituents modulating the biological activity were also introduced at various positions of the acridine ring.

Target compounds were obtained starting from acridone-4-carboxylic acids **1**. Their heating in thionyl chloride/DMF led to 9-chloroacridine chloroanhydrides **2**. Since Cl atom in COCl group is much more reactive than that at C-9, it is possible to perform their selective substitution by two different nucleophiles. Intermediates **2** without isolation easily reacted with heteroaromatic amines at  $-5^{\circ}\text{C}$  to form the amides **3** in 33-60% yield. The substitution of 9-Cl atom in **3** was then achieved by heating with aliphatic amine in DMF-toluene mixture in the presence of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  as a base and potassium iodide as a catalyst to afford novel polysubstituted acridines **4** (yields 45-84%).



Biological screening of **4** in the *in vitro* system of DNA relaxation by TopoI revealed a series of efficient enzyme inhibitors with  $\text{IC}_{50}$  below  $5 \mu\text{M}$ . The most efficient inhibitors contained the pyridyl fragment at C-4, N,N-dimethylaminopropylamino group at C-9 and electron donating Me or OMe group at C-5 or C-7 position ( $\text{IC}_{50}$  1.1-2.8  $\mu\text{M}$ ). Acridines with pyrimidine or benzazole fragment at 4-carboxamide were not highly active, as well as compounds lacking the strongly basic substituent at C-9 (including those with pyridyl moiety at this position). Electron withdrawing substituents (Cl,  $\text{NO}_2$ ) at any position of core heterocycle decreased the biological activity of compounds.

Antiproliferative properties of the most efficient inhibitors were studied in the culture of U87M tumor cells. Two compounds suppressed the cell growth at submicromolar concentration, with  $\text{EC}_{50}$  0.5 and 0.8  $\mu\text{M}$ , and two more inhibitors demonstrated the  $\text{EC}_{50}$  in the range 1.3-1.8  $\mu\text{M}$ . In general, the antitumor activity of acridines well correlates with their enzyme inhibition level.

[1] Kathiravan, M.K.; Kale, A.N.; Nilewar, S. Discovery and development of topoisomerase inhibitors as anticancer agents. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2016**, *16* (15), 1219-1229.

## СИНТЕЗ НОВИХ ПОХІДНИХ ФЕНАНТРИДОНУ

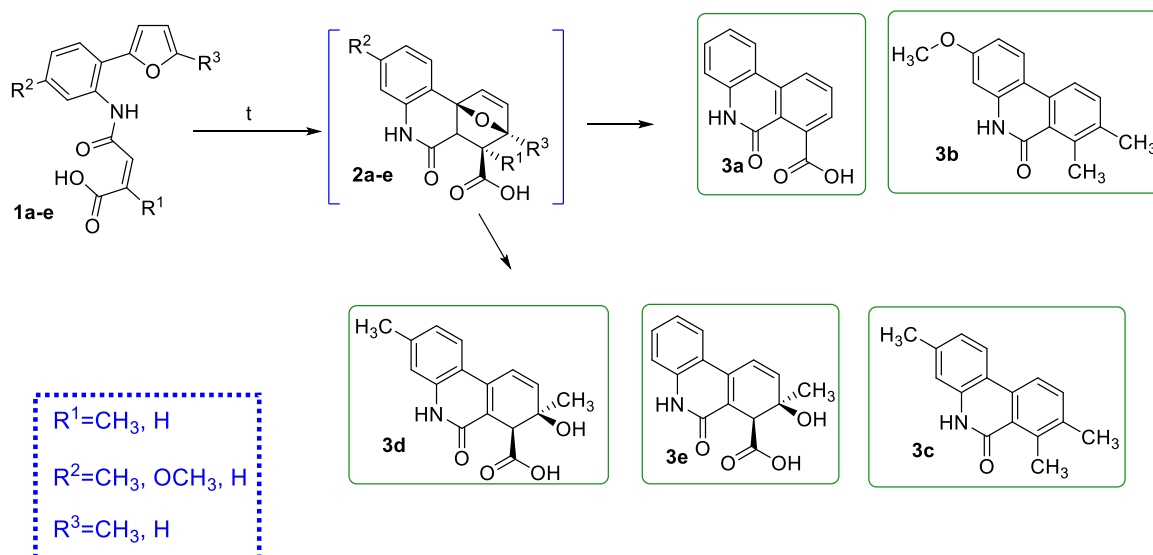
Лаба Є.-О.В.<sup>1</sup>, Лучечко В.Б.<sup>1</sup>, Кінжибало В.В.<sup>2</sup>,  
Литвин Р.З.<sup>1</sup>, Горак Ю.І.<sup>1</sup>, Обушак М.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6; e-mail: [laba.ye.oleh@gmail.com](mailto:laba.ye.oleh@gmail.com)

<sup>2</sup>Інститут низьких температур і структурних досліджень, ПАН,  
50-422 Вроцлав, Польща, вул. Окульна, 2

Стрімкий розвиток органічного синтезу обумовлений, зокрема, щораз більшим зростанням потреб високотехнологічних галузей промислового виробництва, а також викликами і потребами теперішнього суспільства. Актуальними завданнями є синтез нових дієвих лікарських препаратів, конструювання структурних блоків для фармації та інших корисних матеріалів. Серед похідних фенантридину знайдено значну кількість практично корисних синтетичних та природних сполук, зокрема й таких, що виявляють протиракову активність. Крім цього похідні фенантридонів використовують в електролюмінесцентних матеріалах і у лазерах на основі органічних барвників. У цій роботі ми розробляли метод синтезу нових заміщених фенантридонів, застосовуючи як ключову стадію синтетичної схеми реакцію Дільса-Альдера.

Вихідними реагентами слугували похідні 2-(2-амінофеніл)фурану та 5-(2-амінофеніл)сильвану, які одержували арилюванням фурану чи сильвану 2-нітрофенілдіазоній хлоридом з наступним відновленням нітрогрупи борогідридом натрію за наявності хлориду нікелю. Одержані сполуки ацилювали малеїновим або цитраконовим ангідридами. Амідні **1a–e**, які при цьому утворюються, легко вступають в інтрамолекулярну реакцію Дільса-Альдера. З'ясувалось, що оксабіциклопентеновий фрагмент первинних продуктів **2a–e** розщеплюється під час нагрівання. Дослідження показали, що залежно від замісників та умов проведення реакцій, можуть утворюватись сполуки **3a–e**:



Запропоновано механізми утворення сполук **3a–e**. Їхню будову підтверджували даними ЯМР спектроскопії та результатами рентгеноструктурного аналізу.

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.01/0166).

## РОЗРОБКА СКЛАДУ КОМПОЗИЦІЇ З ПРОТИЗАПАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ НА ОСНОВІ ЕКСТРАКТУ З *ARTEMISIA TILESII*

Ладан О.С.<sup>1</sup>, Пащенко І.О.<sup>1</sup>, Бессарабов В.І.<sup>1</sup>, Кузьміна Г.І.<sup>1</sup>, Матвеева Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет технологій та дизайну

01011, Київ, вул. Немировича-Данченка, 2; e-mail: [o.ladan@kyivpharma.eu](mailto:o.ladan@kyivpharma.eu)

<sup>2</sup> Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАН України, 03143, Київ, вул.

Академіка Заболотного, 148; e-mail: [joyna56@gmail.com](mailto:joyna56@gmail.com)

*Artemisia tilesii*, що поки майже не вивчена, є поширеною рослиною за полярним колом. Суворі умови зростання роблять її потенційним джерелом активних фармацевтичних інгредієнтів.

Попередньо було встановлено протизапальні властивості етанольного екстракту з *Artemisia tilesii* за її інгібуванням 15-ліпоксигенази. У ході дослідження визначено, що в присутності екстракту *Artemisia tilesii* в концентрації 100 мкМ зменшується швидкість перетворення субстрату 15-ліпоксигеназою більш ніж на 71 %.

У якості лікарської форми було обрано крем, через відносну легкість у використанні та виготовленні. Активними фармацевтичними інгредієнтами у лікарському засобі є сухий екстракт та ментол. Ментол володіє місцево-подразнювальною, анальгезуючою, відволікаючою, протисвербіжною, антисептичною та заспокійливою властивостями. У якості допоміжних речовин було обрано наступні:

- цетостеариловий спирт – використовується в якості емульгатора. На додаток може виконувати роль регулятора в'язкості;
- цетомакрогол 1000 – використовується в якості регулятора в'язкості та консистенції емульсії;
- білий парафін м'який – основа крему;
- натрію лаурилсульфат – використовується в якості емульгатора. Також володіє антимікробною активністю проти грампозитивних бактерій;
- ніпагін і ніпазол – використовуються в якості антимікробних консервантів;
- вода очищена – компонент емульсійної основи.

Відповідно до класифікації АТС композиція може бути віднесена до:

- фармакологічної групи D11A – інші дерматологічні препарати;
- фармакологічної групи M01 – протизапальні та протиревматичні препарати;
- фармакологічної групи M02AX10 – засоби, що застосовуються місцево при суглобовому та м'язовому болю.

Кількість допоміжних речовин було обрано виходячи з експериментальних результатів та рекомендованих кількостей. <sup>[1, 2]</sup>

В результаті отримано крем, який володіє протизапальними властивостями та витримує тест на стабільність і мікробіологічну чистоту.

### Література:

[1] Rowe, Paul J.; Sheskey, Walter J.; Cook, Marian E. "Handbook of pharmaceutical excipients" 6-th ed. London: Pharmaceutical Press and American Pharmacists Association. 2009. 888 p.

[2] FDA Inactive Ingredients Database URL:

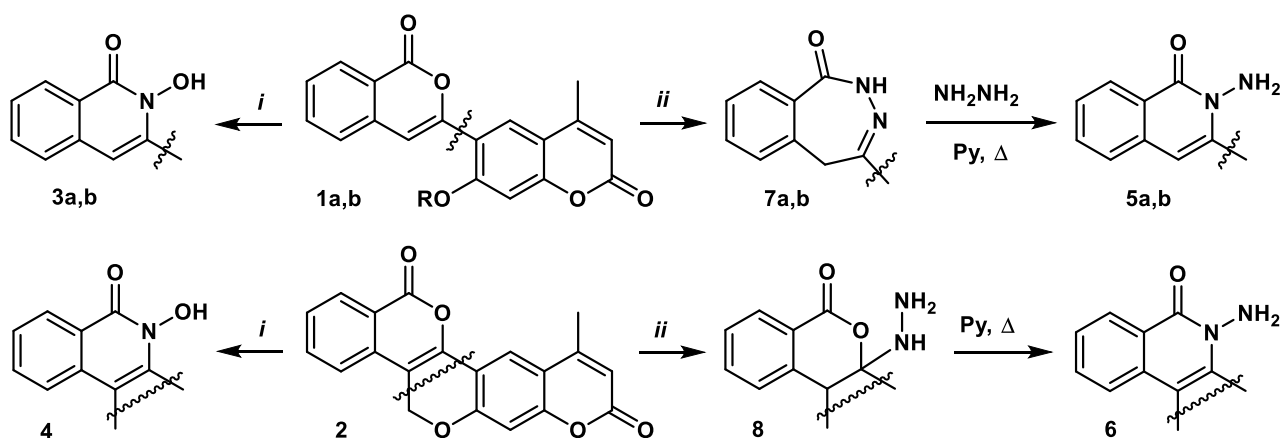
<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/iig/index.cfm?event=BasicSearch.page>

## РЕЦИКЛІЗАЦІЯ СИСТЕМИ 6-(1-ОКСО-1*H*-ІЗОХРОМЕН-3-ІЛ)-2*H*-ХРОМЕН-2-ОНУ ТА 5*H*,9*H*,14*H*-ІЗОХРОМЕНО[4,3-*c*]ПІРАНО[3,2-*g*]-ХРОМЕН-9,14- ДІОНУ ПІД ДІЄЮ ГІДРОКСИЛАМІНУ ТА ГІДРАЗИНУ

*Лотоцька М.О., Шабликіна О.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [mariia.lototska7@gmail.com](mailto:mariia.lototska7@gmail.com)

Рециклізація певних типів піронів під дією *N*-нуклеofilів нерідко приводить до нітрогеновмісних гетероциклів, одержати які в інший спосіб було б важко. Реакційноздатним є зокрема 1*H*-ізохромен-1-оновий цикл: під дією *N*-нуклеofilів він трансформується, переважно, у системи ізохінолонового типу [1]. В літературі знаходимо чимало прикладів рециклізації 1*H*-ізохромен-1-онів у ізохінолін-1(2*H*)-они з аміаком чи первинними амінами, а прикладів взаємодії таких оксигеновмісних гетероциклів із гідроксиламіном і гідрaziном суттєво менше. Разом із тим, наявні дані свідчать [1], що до такого перетворення можуть бути залучені сполуки досить складної будови: поліфункціональні, конденсовані тощо. Тому нами була вивчена взаємодія з гідроксиламіном та гідрaziном молекул, що одночасно містять системи 1*H*-ізохромен-1-ону та 2*H*-хромен-2-ону, з'єднані або одинарним зв'язком, або анельовані до піранового циклу (сполуки **1a,b** та **2**, відповідно на схемі).



R = H (a), Me (b)

*i*:  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , Py,  $\Delta$ ; *ii*:  $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , *i*-PrOH,  $\Delta$

Із гідроксиламіном речовини **1a,b** та **2** реагують однозначно, лише за більш лабільною ізохромоновою системою і з утворенням єдиного продукту – похідної *N*-гідроксиізохінолону: відповідно, сполук **3a,b** та **4**. Рециклізація під дією гідрaziну також у підсумку приводить до відповідних *N*-аміноізохінолін-1(2*H*)-онів **5a,b** та **6**, але носить більш складний характер: при дії гідрaziну на сполуки **3a,b** спочатку були вилучені 2,5-дигідро-1*H*-бензо[*d*][1,2]діазепін-1-они **7a,b**, а на першій стадії рециклізації під дією гідрaziну пентациклічної системи **2** утворюється продукт приєднання за активованим кратним зв'язком **8**.

Таким чином, нами було підтверджено, що рециклізація під дією гідроксиламіну та гідрaziну є дійсно зручним методом синтезу складних молекул з фрагментами *N*-гідрокси- та *N*-аміноізохінолін-1(2*H*)-ону, а також вилучено проміжні продукти, що утворюються при взаємодії досліджуваних оксигеновмісних гетероциклічних сполук із гідрaziном.

[1] Шабликіна, О.; Москвіна, В.; Савченко, В.; Хиля, В. *Вісник Київського нац. ун-ту ім. Т. Шевченка. Хімія* **2017**, 54 (2), 18–30.



## РЕАКЦІЯ ЧАНА–ЕВАНСА–ЛАМА В СИНТЕЗІ N1-(ГЕТ)АРИЛ- ТА N1-АЛКЕНІЛ-4-ФТОРОАЛКІЛПІРИМІДИН-2(1H)-ОНІВ

Лук'янов О.О.<sup>1</sup>, Ткачук В.М.<sup>1</sup>, Сукач В.А.<sup>1,2</sup>, Вовк М.В.<sup>1</sup>

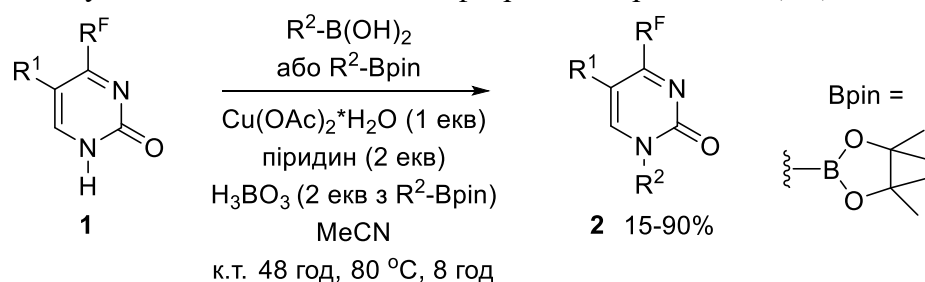
<sup>1</sup> Інститут органічної хімії НАН України

02660, Київ, вул. Мурманська, 5; [oo.lukianov@gmail.com](mailto:oo.lukianov@gmail.com)

<sup>2</sup> ТОВ НВП «Снамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78; [vsukach@gmail.com](mailto:vsukach@gmail.com)

Реакція Чана-Еванса-Лама полягає у мідь-каталітичному арилюванні нуклеофільного атому нітрогену або оксигену із застосуванням боронових кислот та їх пінаколатів і вирізняється вигідними практичними аспектами порівняно із класичним методом Ульмана [1]. Її перевагами є м'які умови перетворення, використання доступних солей міді, можливість застосування широкого кола розчинників та субстратів, у тому числі різноманітних азотовмісних гетероциклічних систем.

Раніше нами показано, що 4-трифторометилпіримідин-2(1H)-они є зручною стартовою платформою для синтезу трифторометилвмісних функціоналізованих дигідропіримідинів, перспективних як оригінальні скафолди для медичної хімії [2]. З метою розширення кола доступних похідних такого типу шляхом введення арильних, гетарильних та алкенільних замісників у положення N1 вказаної гетероциклічної системи нами була досліджена реакція Чана-Еванса-Лама за участю N1-незаміщених 4-фтороалкілпіримідин-2(1H)-онів **1**.



$\text{R}^1 = \text{H, Br, CO}_2\text{Me}$ ;  $\text{R}^F = \text{CF}_3, \text{CHF}_2, \text{C}_2\text{F}_5, \text{CClF}_2$

$\text{R}^2 = \text{Ph, 2-Tol, 2-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 4\text{-CH}_3\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-CF}_3\text{OC}_6\text{H}_4,$   
 $4\text{-(CHO)C}_6\text{H}_4, 3\text{-(HO)C}_6\text{H}_4, 4\text{-(HO)C}_6\text{H}_4, 3\text{-Py, 4-Py, 3-(6-MeO)Py, 3-thienyl,}$

$3\text{-(5-CF}_3\text{)thienyl, 3-furyl, PhCH=CH, 3-(CF}_3\text{O)C}_6\text{H}_4\text{CH=CH, 4-FC}_6\text{H}_4\text{CH=CH, vinyl, prop-1-enyl}$

Знайдено, що сполуки **1** реагують з (гет)арилбороновими та алкенілбороновими кислотами, а також їх пінакол естерами у присутності ацетату міді (II) та піридину (з добавкою борної кислоти для пінакол естерів) при нагріванні в ацетонітрилі і приводять до очікуваних продуктів типу **2** з виходами 15–90%. Метод толерує чутливі функціональні групи в бороорганічному реагенті, зокрема карбоксамідну, гідроксильну, альдегідну та інші, а також функціональний замісник в положенні 5 вихідного піримідону **1**. Наявність фтороалкільної групи  $\text{R}^F$  в положенні 4 є важливим структурним фактором для реалізації реакції Чана-Еванса-Лама, оскільки відповідні 4-метил- та 4-незаміщені аналоги не приводили до бажаних продуктів.

[1] Qiao, J. X.; Lam, P. Y. S. Recent Advances in Chan–Lam Coupling Reaction: Copper-Promoted C–Heteroatom Bond Cross-Coupling Reactions with Boronic Acids and Derivatives. In *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2011**, 315-361.

[2] Tkachuk, V.M.; Sukach, V.A.; Kovalchuk, K.V.; Vovk, M.V.; Nenajdenko, V.G. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (5), 1420-1428.

## МОНОФЛУОРОВАНІ ПОХІДНІ СПІРО[3.3]ГЕПТАНУ

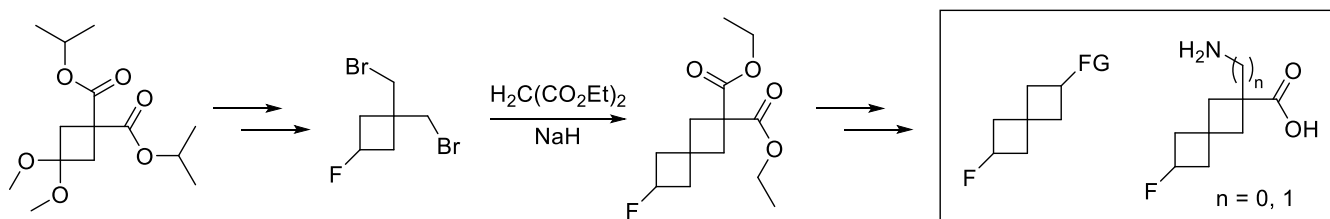
*Малащук А.С.<sup>1,2</sup>, Черних А.В.<sup>1,2</sup>, Григоренко О.О.<sup>1,2</sup>*

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

<sup>2</sup>ТОВ «НВП Єнамін» 02094, Київ, вул. Червоноткацька 87  
[andrey.malashchuk1997@gmail.com](mailto:andrey.malashchuk1997@gmail.com)

Спіроциклічні сполуки, зокрема спіро[3.3]гептани, привертають до себе все більше уваги в медичній хімії, зокрема завдяки своїй конформаційній обмеженості, великій кількості  $sp^3$ -гібридних атомів та можливості створення векторів, заданих функціональними групами, для створення молекул визначеної просторової будови. Таким чином, можна збільшити шанси на досягнення ефективності та селективності взаємодії лікарських засобів з їх мішенями та досягти більшої варіативності при оптимізації сполуки-лідера. Введення Флуору в органічні молекули має позитивний вплив на ADME параметри сполуки, часто веде до покращення розчинності та зменшення токсичності, а також може впливати на біологічну активність речовин.

У представленій роботі описано синтез монофлуорованих похідних спіро[3.3]гептану, виходячи з комерційно доступних реагентів. Отримано велику кількість будівельних блоків згаданого класу: амінокислоти та їх похідні, трифлуороборати для реакцій крос-сполучення, карбонову кислоту, сульфонілхлориди, а також первинні алкілброміди, аміни та спирт. Встановлено вплив атома Флуору на фізико-хімічні характеристики одержаних похідних (а саме,  $pK_a$  та  $\text{Log}P$ ). На прикладі похідної амінокислоти шляхом ВЕРХ на хіральній стаціонарній фазі проведено одержання енантімерно чистих представників.



## ДИЗАЙН «ПСЕВДОПРИРОДНИХ» СПОЛУК НА ПРИКЛАДІ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ 5-, 7- ТА 8-АЗАХРОМОНІВ

Малець Є.С.,<sup>1,3</sup> Омелян Т.В.,<sup>2,3</sup> Остапчук Є.М.,<sup>2,3</sup> Москвіна В.С.,<sup>1,2</sup>  
Григоренко О.О.,<sup>2,3</sup> Броварець В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
02094, Київ, вул. Мурманська, 1

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 60

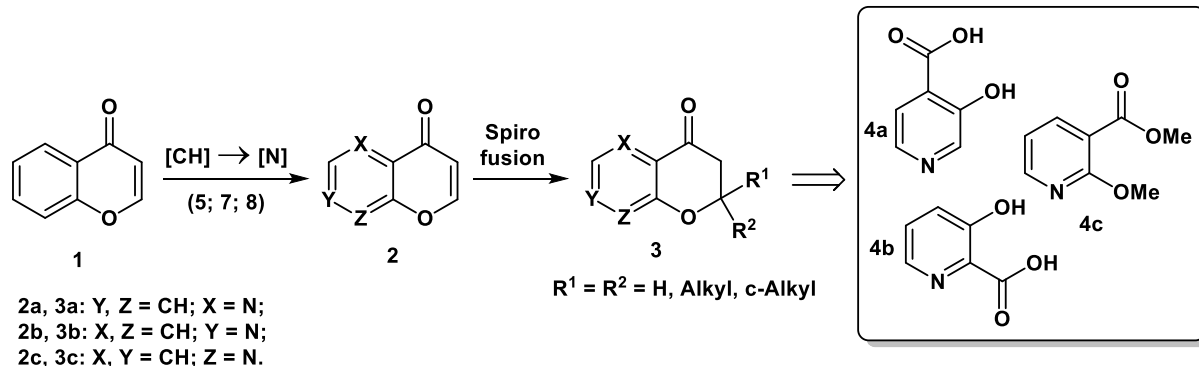
<sup>3</sup>ТОВ "НВП "Єнамін", 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78  
[yehor.malets@gmail.com](mailto:yehor.malets@gmail.com)

Хромон (**1**) є привілейованою структурою у медичній хімії. Його похідні зустрічаються як серед природних сполук, так і є відомими фармацевтичними агентами із широким спектром біологічної активності [1].

З іншого боку, ізостерна заміна бензенового кільця піридином (СН на N) може призводити до покращення фармакологічного профілю (потенційного) кандидата в лікарські засоби, зокрема зменшувати токсичність та покращувати метаболізм, збільшує розчинність та афінність [2], [3].

У підсумку, використання стратегії спіроанелювання дозволяє змодельовати із похідних типу **2** системи типу **3** із додатковим «тривимірним» фрагментом у другому положенні. Утворені гетероциклічні системи повністю підходять під нещодавнє визначення «псевдоприродних», запропоноване Вальдманом та ін. у 2020 році [4].

Синтез деяких сполук типу **3** було здійснено із застосуванням нових синтетичних протоколів [5], виходячи із азасаліцилових кислот чи їх похідних (**4a–c**).



### Література:

- [1] Y. S. Malets, V. S. Moskvina, O. O. Grygorenko, and V. S. Brovarets, *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 55, no. 11, pp. 1007–1012, 2019.
- [2] L. D. Pennington, B. M. Aquila, Y. Choi, R. A. Valiulin, and I. Muegge, *J. Med. Chem.*, vol. 63, no. 17, pp. 8956–8976, 2020.
- [3] P. R. Lazzara and T. W. Moore, *RSC Med. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 18–29, 2020.
- [4] G. Karageorgis, D. J. Foley, L. Laraia, and H. Waldmann, *Nat. Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 227–235, 2020.
- [5] T. V. Omelian, E. N. Ostapchuk, A. V. Dobrydnev, Y. S. Malets, V. S. Brovarets, and O. O. Grygorenko, *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 56, no. 2, pp. 213–218, 2020.

## СИНТЕЗ 4-ЗАМІЩЕНИХ 2,3-ДИКЕТОПІРОЛІДИНІВ

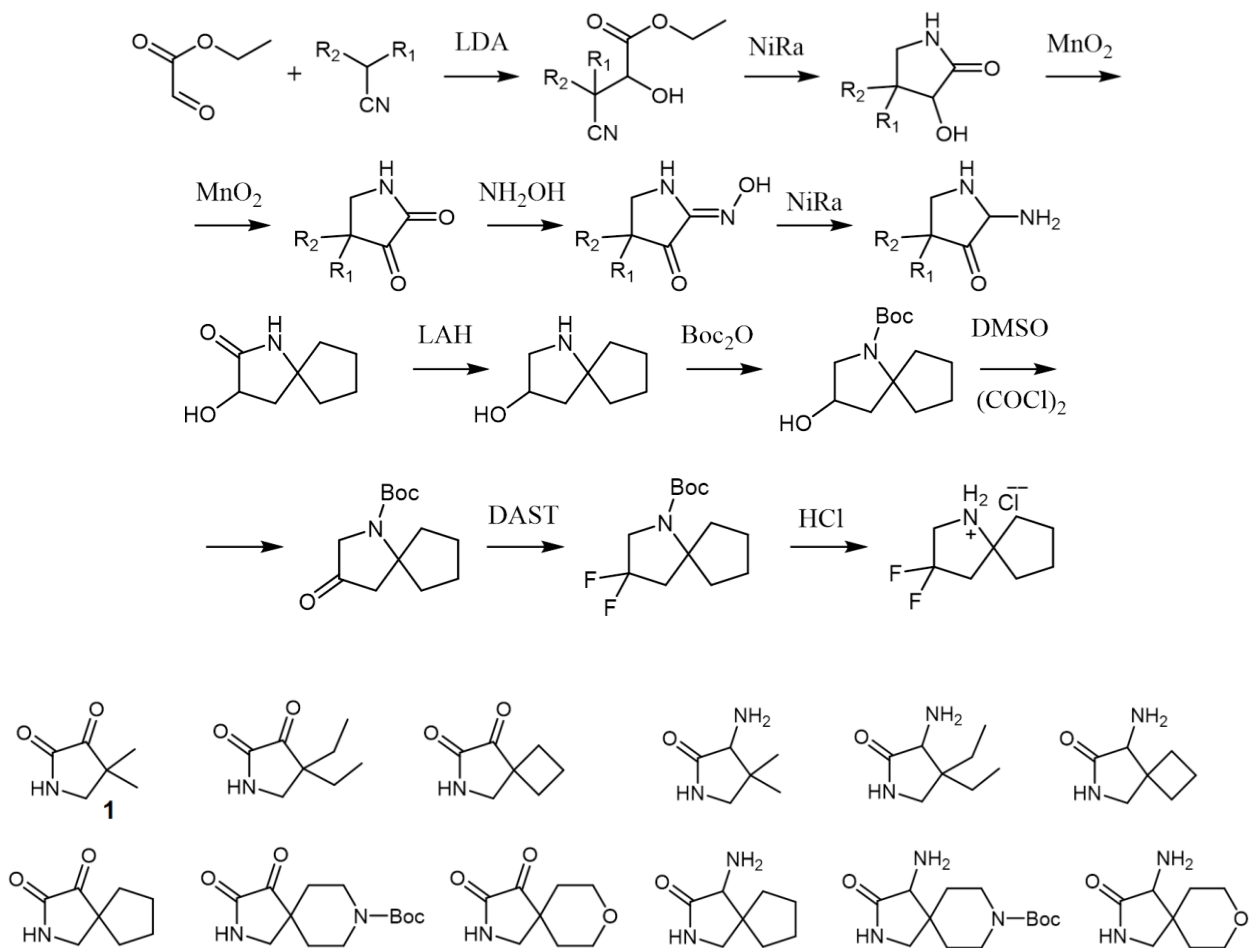
Новосьолов П.О.<sup>1</sup>, Бондаренко С.С.<sup>2</sup>, Федорченко А.М.,<sup>2</sup> Пивоваренко В.Г.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> ТОВ НВП «Снамін», 02094 м. Київ, вул. Червоноткацька, 78

Одна з концепцій синтезу лікарських засобів є використання будівельних блоків. Складність молекули досягається за рахунок поєднання більш простих блоків з однією або декількома функціональними групами. У цьому методі перспективними є молекули, що збагачені  $sp^3$ -гібридних атомів Карбону, які часто ведуть до сполук з підвищеною біологічною активністю.

У даній роботі були досліджені і відпрацьовані процедури отримання та очистки 4-заміщених 2,3-дикетопіролідінів, а також їх подальшого перетворення на амінолактами та флуоропохідні. Вдосконалено виконання найскладнішої стадії – літіювання нітрилу, та його очистка. Оптимальні умови синтезу літійової похідної – 15 хв за  $-80^\circ\text{C}$ . Синтезовані дикетопіролідини було перетворено на амінолактами, а у випадку циклопентильного замісника – на дифлуоропохідну.



## СИНТЕЗ ПОХІДНИХ НА ОСНОВІ ДИФЛУОРОЦИКЛОПЕНТАНОВОГО СКЕЛЕТУ

*Оліфір О.С.<sup>1,2</sup>, Черних А.В.<sup>1,2</sup>, Войтенко З.В.<sup>1</sup>, Григоренко О.О.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка

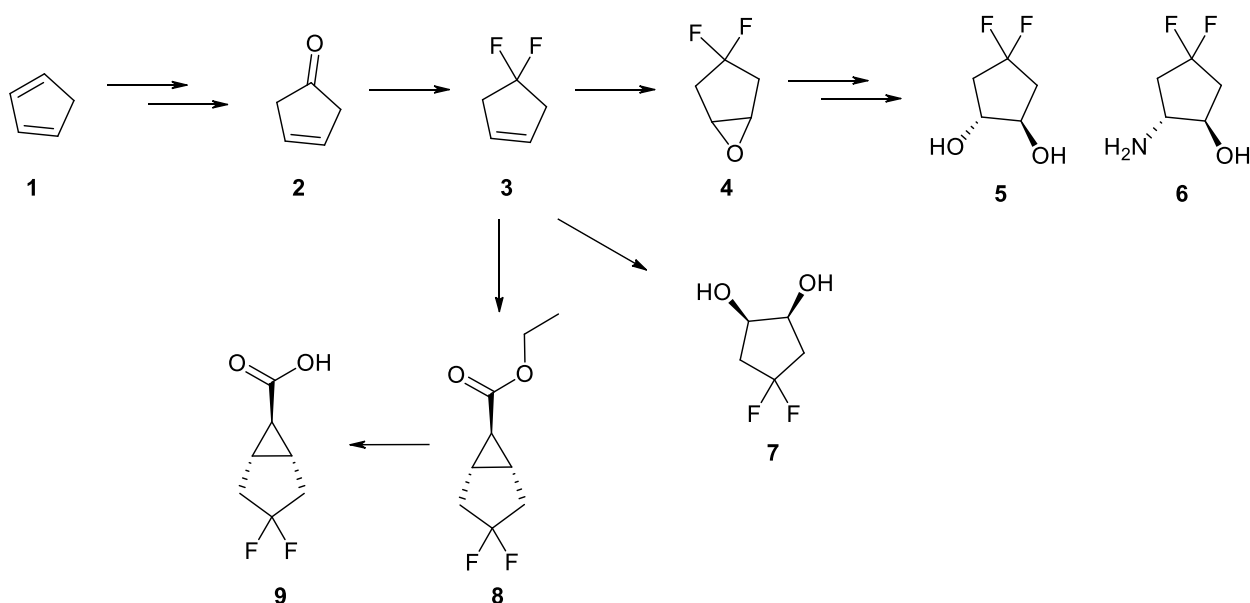
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup>ТОВ «НВП Єнамін» 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

[alex.olifir2014@gmail.com](mailto:alex.olifir2014@gmail.com)

Циклоалкани є важливими структурними фрагментами в органічній хімії. Вони мають чітко визначену просторову орієнтацію функціональних груп, завдяки чому є цікавими для медичної та біоорганічної хімії в контексті розробки нових лікарських засобів та дослідження механізмів їх дії. Циклоалкани, які мають флуоровмісні замісники, мають високу значимість в таких областях, як матеріалознавство, каталіз, медицина та біохімія. Це обумовлено тим, що реакційна здатність і властивості молекул можуть значно змінюватися за наявності флуорованих фрагментів. Таким чином, існує зростаючий попит на розробку новітніх шляхів синтезу флуорованих будівельних блоків.

В даній роботі описаний практичний підхід до синтезу дифлуороциклопентанів, що ґрунтується на деоксофлуорванні ненасиченого кетону **2**. Продукт цієї реакції – сполука **3** – є ключовим інтермедіатом у синтезі низки похідних зі 4,4-дифлуороциклопентановим кістяком: амінолу **6**, *цис*- та *транс*-діолів **5**, **7** тощо.





## НОВІ ПОЛІФТОРОВАНІ БОРО- ТА ОЛОВООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

*Редька М.О.<sup>1,2</sup>, Блазун О.П.<sup>1,2</sup>, Григоренко О.О.<sup>1,2</sup>, Войтенко З.В.<sup>1</sup>*

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

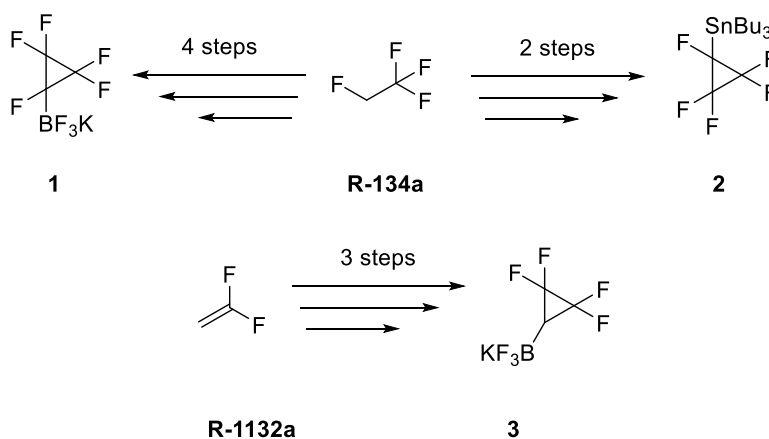
<sup>2</sup> ТОВ НВП "Єнамін", 02094, м.Київ, вул.Червоноткацька, 78  
[redkamykhailo@gmail.com](mailto:redkamykhailo@gmail.com)

Молекули, що містять у своєму складі фторовані циклопропани, показали біологічну активність у якості експериментальних протиракових препаратів та препаратів проти ожиріння. Поліфторциклопропільні замісники виявились стійкими як у кислому, так і лужному середовищі, в умовах реакцій крос-сполучення. Як відомо, введення атому фтору значно підвищує метаболічну стабільність, з чого випливає більша біодоступність потенційного препарату.

У попередніх роботах введення поліфторованих циклопропанів до ароматичних сполук займало декілька стадій, що відбувались через одержання фторованих стиренів. Аліфатичні сполуки із тетрафторциклопропільним фрагментом зустрічаються лише у декількох публікаціях, а основними методами їх одержання є використання попередньо синтезованих дифтороалкенів [1], а також введення біс-трифторметилртуті у реакцію з альдегідами чи кетонами [2].

Нами було розроблено методику синтезу та одержано декілька боро- та оловоорганічних сполук з перфторциклопропільним та 2,2,3,3-тетрафтороциклопропільним залишками (сполуки **1–3**), що не мають аналогів. Речовини були одержані з помірними виходами з промислово доступних фреонів **R-1132a** та **R-134a**.

Синтезовані боро- та оловоорганічні сполуки можуть бути застосовані для введення поліфторциклопропільних замісників у органічні молекули за реакціями крос-сполучення та приєднання до кратних зв'язків C=O і C=N. Наразі відбувається підбір умов проведення таких реакцій та перевірка кола субстратів, що можуть у них вступати.



[1] Bychek, R. M.; Levterov, V. V.; Sadkova, I. V.; Tolmachev, A. A.; Mykhailiuk, P. K. Synthesis of functionalized difluorocyclopropanes: unique building blocks for drug discovery. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (47), 12291–12297.

[2] Nowak, I.; Cannon, J. F.; Robins, M. J. Synthesis and properties of *gem*-(difluorocyclopropyl)amine derivatives of bicyclo[n.1.0]alkanes. *Org. Lett.* **2004**, *6* (25), 4767–4770

## СИНТЕЗ АЛКЕНІЛБОРОНОВИХ ПОХІДНИХ $\alpha$ -АМІНОКИСЛОТ

*Реут С.С.<sup>1,2</sup>, Клебан І.М.<sup>2,3</sup>, Тимцуник А.В.,<sup>2</sup> Григоренко О.О.<sup>1,2</sup>*

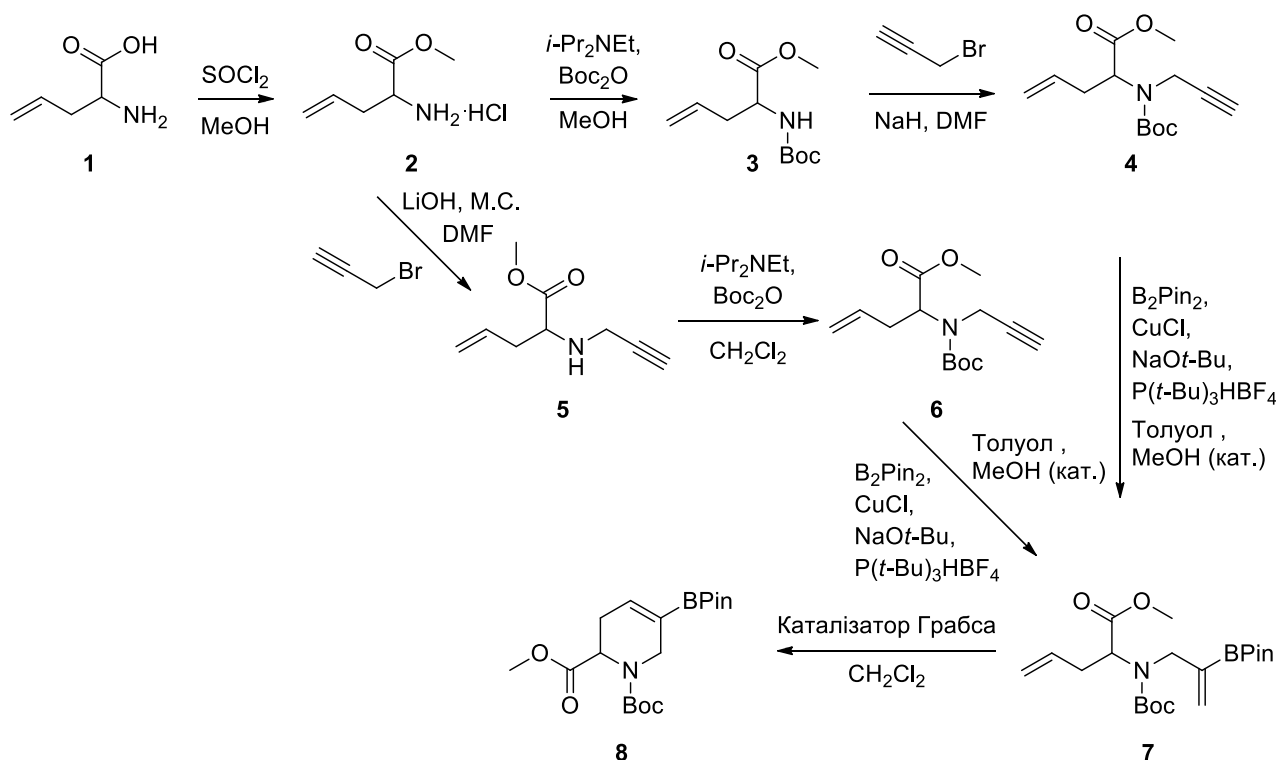
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64

<sup>2</sup>ТОВ «НВП «Єнамін», 02094, м. Київ, вул. Червоноткацька, 78

<sup>3</sup> Інститут органічної хімії Національної академії наук України,  
02067, м. Київ, вул. Мурманська, 5; [sofia.reut41@gmail.com](mailto:sofia.reut41@gmail.com)

Похідні  $\alpha$ -амінокислот завжди високо цінувалися в галузі синтетичної хімії. Широка доступність оптично чистих  $\alpha$ -амінокислот дозволяє синтезувати хіральні сполуки без використання дороговартісних асиметричних каталізаторів. З іншого боку, однією з найбільш ефективних функціональних груп, що застосовуються в дизайні будівельних блоків на сьогоднішній день, є боронові кислоти та їх естери. Їх використання в реакціях крос-сполучення дозволяє отримати надзвичайно широкий спектр продуктів. Метою нашого дослідження стало поєднання вищезгаданих структурних мотивів шляхом синтезу циклічної похідної амінокислоти, що містить алкенілбороновий фрагмент.

Нами було розроблено та оптимізовано синтетичний підхід до похідної циклічної алкенілборонової кислоти **8**, яку можна отримати з високим виходом через реакцію метатезису ациклічного алкенілборонового аміноестеру **7**. Синтез сполуки **7** було покращено шляхом ретельного вивчення послідовності стадій алкілування та захисту естеру **2**. Також варто зазначити, що нами було синтезовано обидва енантіомери **8** шляхом використання обох оптичних ізомерів вихідної сполуки **1**.



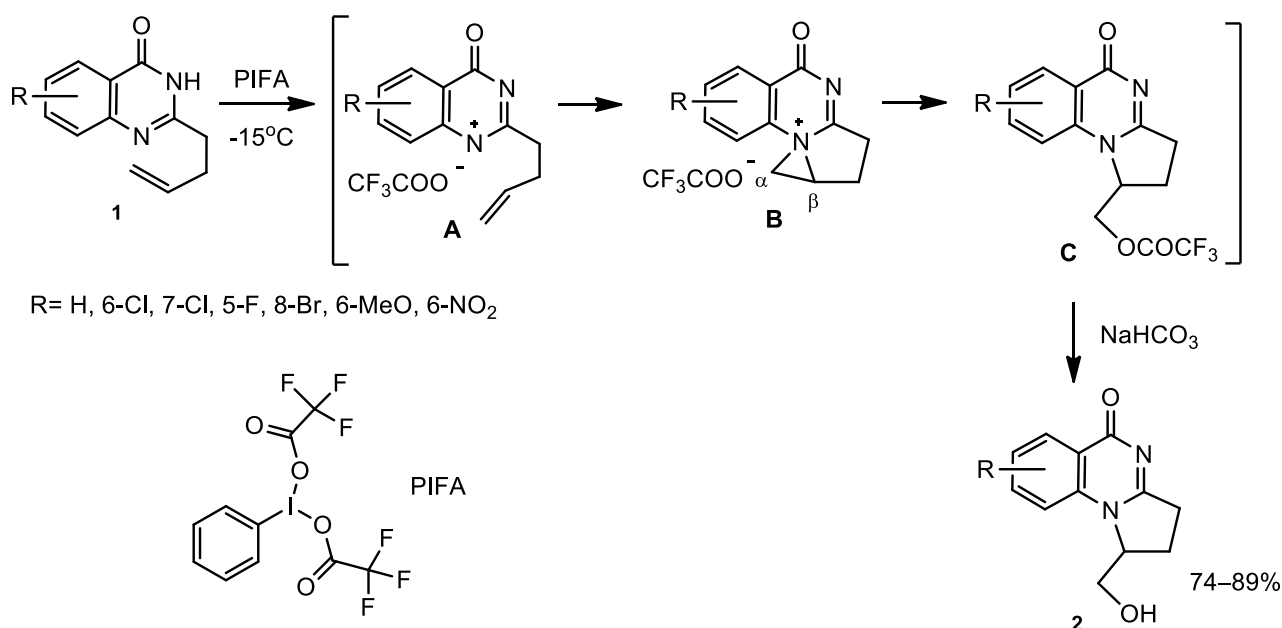
## СЕЛЕКТИВНИЙ СИНТЕЗ АНГУЛЯРНИХ АНАЛОГІВ АЛКАЛОЇДА ВАЗИЦИНОНУ

*Савінчук Н.О., Васькевич А.І., Васькевич Р.І., Вовк М.В.*

Інститут органічної хімії Національна академія наук України  
02094, Київ, вул. Мурманська, 5; [natalia\\_savinchuk\\_0967@ukr.net](mailto:natalia_savinchuk_0967@ukr.net)

Хіназоліноновий фрагмент входить до складу біля півтори сотні виділених на даний час алкалоїдів, а його поліконденсовані аналоги утворюють структурну основу багатьох природних продуктів та значної кількості фармацевтичних препаратів. Одним із найпоширеніших представників цього типу алкалоїдів є вазіцинон – лінійно конденсований гідроксипіролохіназолінон [1]. З метою розширення спектру синтетичних аналогів вазіцинону як потенційно біоактивних сполук, нами розроблено ефективний підхід до його ангулярних похідних, який ґрунтується на окиснювальній циклізації 2-(бутеніл)хіназолін-4(3*H*)-онів **1**. Встановлено, що їх взаємодія із біс(трифторацетокси)йодобензолом (**PIFA**), як окиснювальним реагентом, в трифтороетанолі при низькій температурі відзначається високою селективністю і приводить до раніше не описаних 1-(гідроксиметил)-2,3-дигідропіроло[1,2-*a*]хіназолін-5(1*H*)-онів **2**.

Вірогідний механізм знайденого перетворення передбачає формування на першому етапі під дією окисника нітреній-іона **A**, результатом атаки якого на кратний С=C зв'язок, є утворення азиридинієвого іона **B**. Селективне розкриття останнього при дії трифторацетат-аніона приводить до естеру **C**, лужний гідроліз якого дає цільовий продукт **2**.



[1] Rahman A.U., Sultana N., Akhter F., Nighat F., Choudhary M.I. Phytochemical studies on *Adhatoda Vasica* Nees. *Nat. Prod. Lett.* **1997**, *10*, 249–256.

## РЕАКЦІЇ ГЕТЕРОЦИКЛІЗАЦІЇ НА ОСНОВІ ВЗАЄМОДІЇ ГЕТАРИЛАЦЕТОНИТРИЛІВ З 1,3-БІЕЛЕКТРОФІЛАМИ

*Семьошкіна О.Д., Хиля О.В., Воловенко Ю.М.*

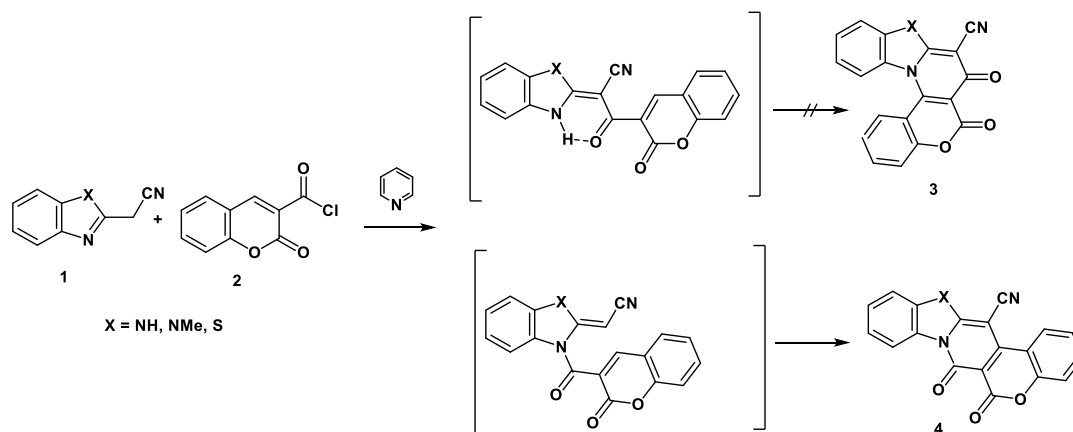
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [rootsofuniverse@gmail.com](mailto:rootsofuniverse@gmail.com)

Азотовмісні гетероцикли є важливими об'єктами фундаментальних та прикладних досліджень. Вони знаходять застосування у синтезі фармацевтичних препаратів, засобів для сільського господарства, барвників та ін. Функціоналізовані азагетероцикли є перспективними об'єктами дослідження завдяки можливості їх використання як ефективних синтонів для синтезу нових гетероциклічних похідних та широкому спектру біологічної дії.

$\alpha$ -Азагетарилацетонітрили є поліфункціональними сполуками, в структурі яких наявні декілька нееквівалентних нуклеофільних центрів, що дає широкі можливості для їх селективної модифікації, зокрема, за допомогою 1,3-біелектрофільних агентів. З цією метою були обрані хлорангідриди  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот: кумарин-3-карбонової та коричної.

Відомо, що ацилювання гетарилацетонітрилів може відбуватись за альтернативним напрямками: *N*- або *C*- та *N,C*-ацилювання [1 – 3], з подальшим термічним перегрупуванням *N*-ацил- у стабільніші *C*-ацилпохідні.

Очікувалось, що гетарилацетонітрили **1** при нагріванні з хлорангідридами **2**, в першу чергу, будуть зазнавати *C*-ацилювання з подальшою нуклеофільною атакою *N*-гетероциклічного фрагменту по  $\beta$ -положенню відповідних кислот з утворенням похідних **3**. Проте, для похідної кумарин-3-карбонової кислоти було встановлено, що процес відбувається шляхом *N*-ацилювання з подальшою циклізацією, внаслідок нуклеофільної атаки  $\beta$ -положення кислоти метиленовою ланкою гетарилацетонітрилу, результатом чого є утворення нових конденсованих гетероциклічних систем **4**.



Одержані конденсовані гетероциклічні похідні кумарину є перспективними сполуками для подальших досліджень біологічної активності та люмінесцентних властивостей.

[1] Воловенко Ю.М., Кутров Г.П., Сидоренко В.Н., Бабичев Ф.С. Ацилювання 2-ціанометилбензimidазолу // Докл. АН УССР Сер. Б. - 1983. - № 10. - С.38-40.

[2] Воловенко Ю.М., Дубинина Г.Г., Шокол Т.В., Бабичев Ф.С. Ацилирование 3,4-дигидро-4-оксо-2-хинозалилацетонитрила // Докл. АН УССР. - 1994. - № 10. - С. 126-128.

[3] Хиля О.В., Воловенко Ю.М., Воловненко Т.А. Удобный метод синтеза 2-(4-оксо-3,4-дигидрохинозо-лин-2-ил)-2-(тетра-гидрофуранил-2-иден)ацетонитрилов. Химия гетероцикл. соед. - 2003. - № 3. - С. 439-441.

## СИНТЕЗ 2-ЦИКЛОАЛКІЛЗАМІЩЕНИХ ГАЛОГЕНОПІРИДИНІВ

*Серов Д.І.<sup>1,2</sup>, Джулай І.В.<sup>3</sup>, Швиденко К.В.<sup>1</sup>, Назаренко К.Г.<sup>1</sup>,  
Швиденко Т.І.<sup>1</sup>, Григоренко О.О.<sup>2,4</sup>, Костюк О.М.<sup>1</sup>*

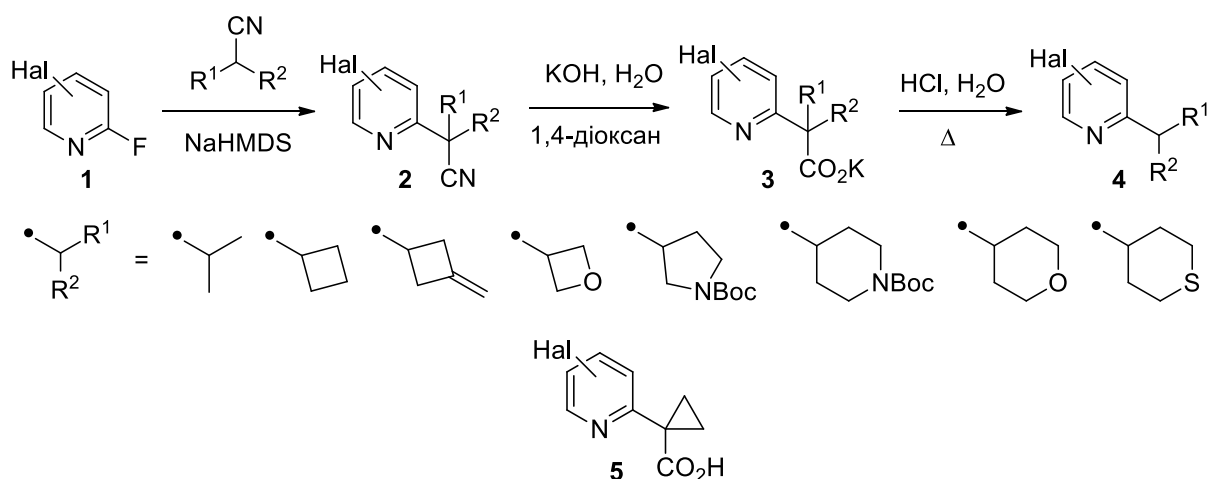
<sup>1</sup>Інститут органічної хімії НАН України, 02660, Київ, Мурманська, 5; [shved1977@ua.fm](mailto:shved1977@ua.fm)

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, Володимирська, 60

<sup>3</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені  
Ігоря Сікорського», 03056, Київ, пр. Перемоги, 37

<sup>4</sup>ТОВ НВП «Єнамін», 02094, Київ, Червоноткацька, 78

У даній роботі пропонується препаративний метод синтезу  $\alpha$ -алкіл- та  $\alpha$ -циклоалкіл-заміщених піридинів, що ґрунтується на взаємодії 2-фторозаміщених піридинів (**1**), активованих атомом галогену в циклі, з аліциклічними карбонітрилами [1–4]. Дією натрійгексаметилдисилазану на вказані карбонітрили генерували відповідні карбаніони, які реагували з піридинами (**1**) з утворенням 1-піридин-2-іл-карбонітрилів (**2**) з високими виходами. Дані нітрили при обробці КОН в суміші 1,4-діоксан – вода підлягали гідролізу з утворенням відповідних калієвих солей (**3**). При підкисленні отримували відповідні карбонові кислоти, які підлягали частковому декарбоксілюванню вже за кімнатної температури. Нетривале нагрівання вищезгаданих кислот дозволило нам отримати ряд бажаних  $\alpha$ -алкіл- та  $\alpha$ -циклоалкілзаміщених галогенопіридинів (**4**) у кількостях понад 30 г.



На відміну від інших  $\alpha$ -циклоалкілзаміщених карбонових кислот, 1-(піридин-2-іл)-циклопропанкарбонові кислоти (**5**) виявилися стабільними сполуками.

### Література

- [1] Caron S., Vazquez E., Wojcik J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (4), 712–713.
- [2] Klapars A., Waldman J.H., Campos K.R., Jensen M.S. *et al. J. Org. Chem.* **2005**, 70 (24), 10186–10189.
- [3] Chang R.K., Di Marco C. N., Pitts D.R., Greshock T.J., Kuduk S.D. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50 (46), 6303–6306.
- [4] Thompson A.D., Huestis M.P. *J. Org. Chem.* **2013**, 78 (2), 762–769.

# ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ 2-(ТРИФТОРМЕТИЛ)-1H-ПРОЛУ В СИНТЕЗІ БУДІВЕЛЬНИХ БЛОКІВ ТА АНАЛОГІВ ПРОЛІНУ

*Шевчук О.І.<sup>1,2</sup>, Гись В.Ю.<sup>1,2</sup>, Карпенко О.В.<sup>2</sup>, Грабчук Г.П.<sup>1</sup>, Григоренко О.О.<sup>1,2</sup>*

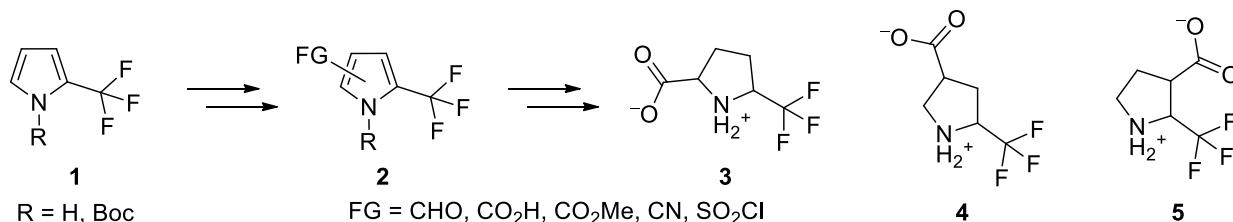
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> ТОВ НВП «Снамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78  
[sasha.shevchuk13@gmail.com](mailto:sasha.shevchuk13@gmail.com)

Використання гетероциклічних сполук як будівельних блоків у медичній хімії дає можливість для модифікації біологічно активних речовин з метою покращення розчинності, гідрофільності та здатності утворювати водневі зв'язки, що дозволяє оптимізувати їх фармакокінетичні властивості. В свою чергу, нітрогеномісні гетероциклічні сполуки є найпоширенішими фрагментами біологічно активних речовин, а піролідин входить у п'ятірку найбільш важливих нітрогеномісних гетероциклічних сполук за кількістю затверджених FDA препаратів [1].

Відомо, що введення атомів фтору в молекулу, зокрема, заміна метилу на трифторметил може кардинально змінювати біологічні властивості речовини. Тому останнім часом значно зріс інтерес до відповідних модифікацій, а частка присутніх на ринку фторовмісних препаратів протягом останніх років неспинно зростає [2].

Нові підходи до отримання відповідних фторозаміщених нітрогеномісних гетероциклічних сполук можуть бути використані для отримання лікарських препаратів з кращою селективністю та більшою ефективністю. Нами було успішно синтезовано ряд функціональних похідних 2-(трифторметил)-1H-піролу **2** та відповідних аналогів проліну **3–5** [3].



Використані методи є придатними для отримання дециграмових кількостей зазначених сполук, що було неможливим при використанні раніше описаних у літературі підходів.

## Література

- [1] Vitaku, E.; Smith, D. T.; Njardarson, J. T. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 10257–10274.  
 [2] Mei, H.; Han, J.; Fustero, S.; Medio-Simon, M.; Sedgwick, D. M.; Santi, C.; Ruzziconi, R.; Soloshonok, V. A. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11797–11819.  
 [3] Hys, V. Y.; Shevchuk, O. I.; Vashchenko, B. V.; Karpenko, O. V.; Gorlova, A. O.; Grygorenko, O. O. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 3896–3905.



# СИНТЕЗ АЗЕПІНОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ НУКЛЕОФІЛЬНИХ МОДИФІКАЦІЙ ПОХІДНИХ 2-ГЕТАРИЛ- 2-(ТЕТРАГІДРО-2-ФУРАНІЛІДЕН)АЦЕТОНИТРИЛІВ

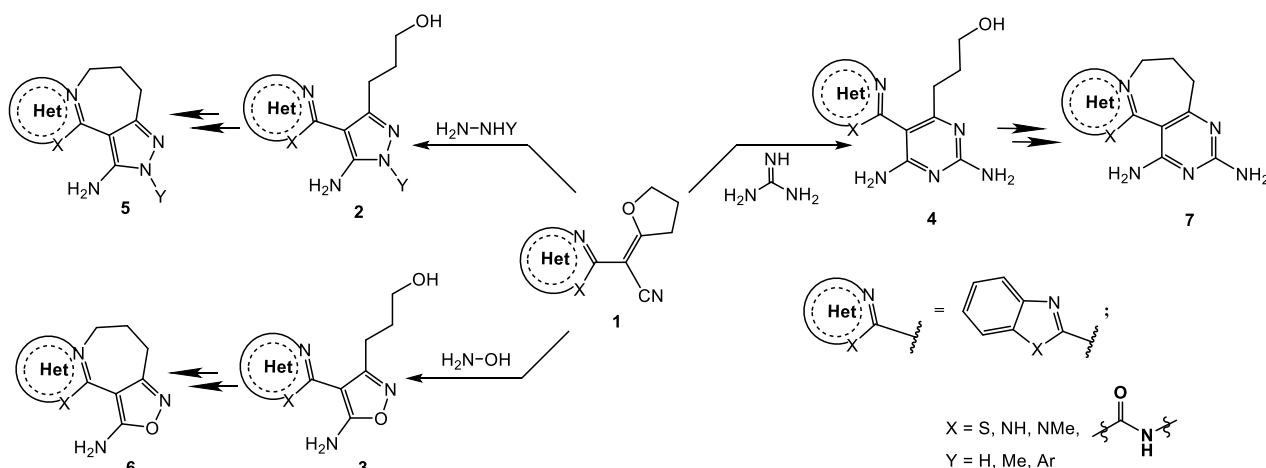
Шимон Д.А., Хиля О.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [shymondaryna@gmail.com](mailto:shymondaryna@gmail.com)

Синтез азепінових систем є перспективним напрямком не тільки в синтетичній хімії, а також в хімії фармацевтичних препаратів, оскільки вони застосовуються як антидепресанти, протисудомні й, зокрема, протиракові лікарські засоби.

Метою нашої роботи було створення нових конденсованих азепінових систем на базі 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів **1**. Раніше нашою науковою групою було показано перспективність використання похідних циклічних енолонітрилів у створенні поліфункціональних гетероциклічних сполук з широким спектром корисних властивостей [1 – 2].

Під дією 1,2- та 1,3-бінукліофілів відбувається рециклізація активних біелектрофільних похідних циклічних енолонітрилів – 2-азоліл- та 2-азиніл-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів з утворенням відповідних аміноазолів **2**, **3** та амінопіримідинів **4**. Одержані продукти є вихідними речовинами для синтезу азепінових систем **5–7**.



Будову одержаних сполук підтверджено за допомогою фізико-хімічних методів дослідження: спектроскопія ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ІЧ, елементний аналіз, мас-спектрометрія.

Таким чином, функціоналізовані продукти рециклізації 2-гетарил-2-(тетрагідро-2-фураніліден)ацетонітрилів – зручні об'єкти для синтезу конденсованих азинів.

## Література

1. Ковальчук А.В. Гетероциклізації на основі 3-[5-аміно-4-гетаріо-3-азоліл]-1-пропанолів. Дипломна робота. КНУ ім. Тараса Шевченка. 2011
2. Olena Kuleshova. Cyclic 2-azahetaryl-3-enaminonitriles: toward synthesis of functionalized azahete-rocycles, metal complexation and probes design. Coordination chemistry. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. English. ffNNT : 2018TOU30127ff. fftel-02130482f
3. Хиля О.В., Мілохов Д. С., Воловенко Ю.М., Вовк А.І., Кононець Л.А. Похідні 6-аміно-2,4-заміщених-5-гетарилпіримідинів, спосіб отримання та застосування їх як засобів антибактеріальної, антивірусної та протиракової дії. Патент України № 104630, опубліковано 25.02.2014, Бюл. № 4, 15 сторінок.

# ФОТОХІМІЧНЕ [2+2]-ЦИКЛОПРИЄДНАННЯ В СИНТЕЗІ 3-АЗАБІЦИКЛО[3.2.0]ГЕПТАНІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ БІОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Скаленко Є.О.<sup>1,2</sup>, Михайлюк П.К.<sup>2</sup>, Броварець В.С.<sup>1</sup>

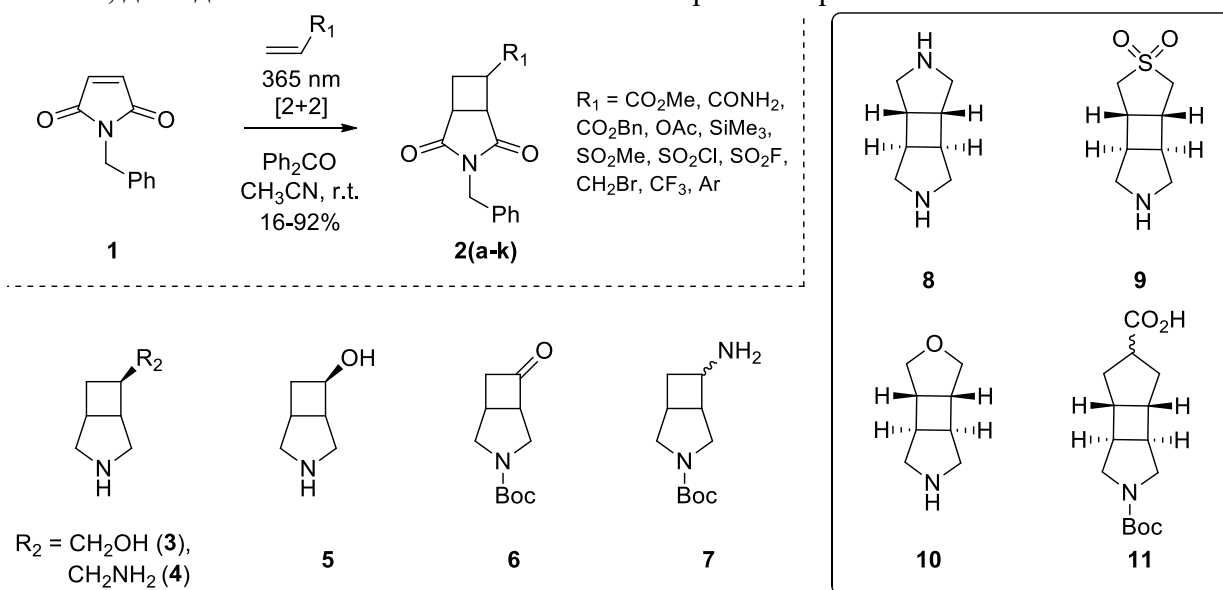
<sup>1</sup>ІБОНХ ім. В. П. Кухаря НАН України, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1;

<sup>2</sup>ТОВ НВП «Єнамін», 02094, Київ, вул. Червоноткацька, 78

[yevhen.skalenko@gmail.com](mailto:yevhen.skalenko@gmail.com)

В ХХІ столітті стрімко набувають популярності конформаційно утруднені аналоги природних речовин. Важливість азабіцикло[3.2.0]гептанів передусім обумовлена тим, що ці сполуки є конформаційно утрудненими аналогами піперидину, структура якого дуже популярна в медичній хімії. Похідні азабіцикло[3.2.0]алканів вже показали себе як біоактивні сполуки. Було виявлено, що похідні 3-азабіцикло[3.2.0]гептанів проявили себе як сильні антагоністи рецептора D4/5-HT<sub>2A</sub>, а також володіють антибактеріальними властивостями. Згідно даним ChEMBL, нині вже досліджується біологічна активність всіх похідних азабіцикло[3.n.0]алканів. Хоча похідні 3-азабіцикло[3.2.0]гептана менш популярні і зустрічаються рідше через труднощі з їхнім синтезом.

Для синтезу заміщених 3-азабіцикло[3.2.0]гептанів нами була розроблена та оптимізована схема фотохімічного [2+2]-циклоприєднання N-бензилмалеїміду та доступних алкенів. Результатом цієї роботи стало отримання різних аналогів піперидину (**3-7**), морфоліну (**10**) і гамма-аміномасляної кислоти (**11**), проведення оптимізації синтезу для мультиграмових кількостей, дослідження біологічних властивостей отриманих речовин.



Діастереомери були розділені та охарактеризовані. Будова отриманих сполук була доведена за допомогою методів двовимірної ЯМР-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. В ADME тестах синтезовані сполуки показали високу розчинність у воді, помірну ліпофільність та метаболічну стабільність, що свідчить про те, що ці сполуки можуть використовуватися як біоміметики піперидину [1].

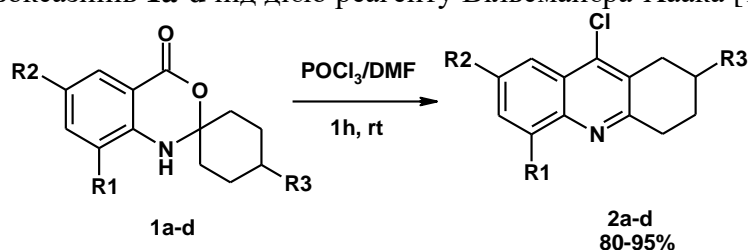
[1] Skalenko, Y. A.; Druzenko, T. V.; Denisenko, A. V.; Samoilenko, M. V.; Dacenko, O. P.; Trofymchuk, S. A.; Grygorenko, O. O.; Tolmachev, A. A.; Mykhailiuk, P. K. [2+2]-Photocycloaddition of N-benzylmaleimide to alkenes as an approach to functional 3-azabicyclo[3.2.0]heptanes. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 6275–6289.

## НОВИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ (3*S*/4*R*)-3-[(3*R*/4*S*)-9-ХЛОРАКРИДИН(ХІНОЛІН)-4-ІЛ]-1-(*N*-АРИЛ)ПРОЛІДИН-2,5-ДІОНІВ

*Сметанін М.В., Варениченко С.А., Залізна К.В., Фарат О.К., Марков В.І.*

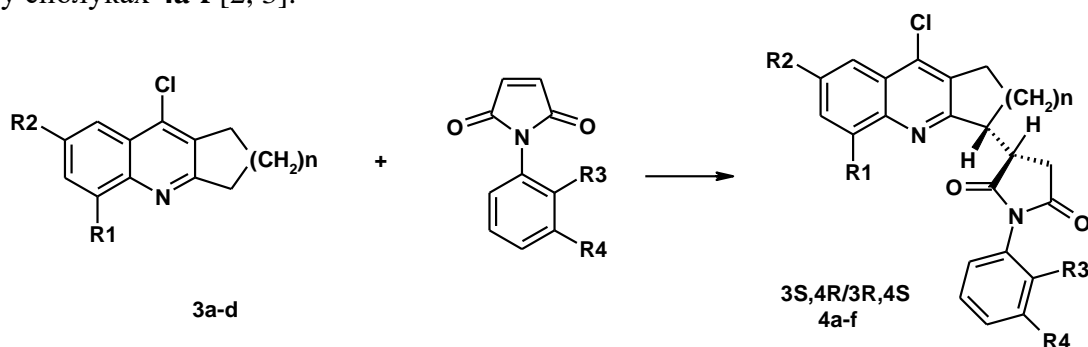
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8; [smetanin.nikolay13@gmail.com](mailto:smetanin.nikolay13@gmail.com)

Хімія похідних акридинів є перспективною завдяки наявності високої біологічної активності сполук цього класу. Сполуки **2a-d** можливо використати в якості ключових інтермедіатів синтезу похідних Такрину, який застосовується як інгібітор ацетилхолінестерази при лікуванні хвороби Альцгеймера. В ході роботи нами було знайдено новий одностадійний метод синтезу похідних 9-хлоракридинів **2a-d** шляхом електрофільного перегрупування гемінальних 3,1-бензоксазінів **1a-d** під дією реагенту Вільсмайера-Хаака [1].



де **a)** R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=H; **b)** R<sub>2</sub>=Br, R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=H; **c)** R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Br, R<sub>3</sub>=H; **d)** R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=CH<sub>3</sub>

В ході наступних досліджень вперше було проведено функціоналізацію сполук **3a-d** *N*-арилмалеїмідами, що можливо завдяки наявності у вихідних 9-хлоракридинах імін-енаміної таутомерії. Даними рентгеноструктурного дослідження було підтверджено утворення дзеркальної пари діастереомерів у співвідношенні 1:1 (*S,R/R,S*) через наявність хіральних центрів у сполуках **4a-f** [2, 3].



де **3:** **a)** n=2, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Br; **b)** n=2, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>; **c)** n=2, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=H; **d)** n=3, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H

| Сполука   | n | R1 | R2              | R3              | R4              | Вихід, % | Сполука   | n | R1              | R2 | R3              | R4              | Вихід, % |
|-----------|---|----|-----------------|-----------------|-----------------|----------|-----------|---|-----------------|----|-----------------|-----------------|----------|
| <b>4a</b> | 2 | H  | Br              | NO <sub>2</sub> | H               | 90       | <b>4d</b> | 2 | CH <sub>3</sub> | H  | NO <sub>2</sub> | H               | 49       |
| <b>4b</b> | 2 | H  | Br              | H               | NO <sub>2</sub> | 94       | <b>4e</b> | 3 | H               | H  | NO <sub>2</sub> | H               | 76       |
| <b>4c</b> | 2 | H  | CH <sub>3</sub> | NO <sub>2</sub> | H               | 53       | <b>4f</b> | 3 | H               | H  | H               | NO <sub>2</sub> | 89       |

[1] Farat O.K., Markov V.I., Varenichenko S.A., Dotsenko V.V., Mazepa A. V. *Tetrahedron*, **2015**, 71, 5554–5561.

[2] Zalznaya E.V., Farat, O. K., Varenichenko, S. A., Mazepa, A.V., Markov, V. I. *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 3485–3487.

[3] Smetanin N.V., Varenichenko S.A., Zalznaya E.V., Farat O.K., Mazepa, A.V., Markov, V. I. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.*, **2020**, 6, 165–170.

## СИНТЕЗ НОВИХ КОН'ЮГАТІВ КАРБАЗОЛ/1,2,3-ТРИАЗОЛУ

Станіцька М.О.<sup>1,2</sup>, Походило Н.Т.<sup>1</sup>, Keruckienė R.<sup>2</sup>, Піткович Х.Є.<sup>1</sup>, Бутенко С.О.<sup>1</sup>, Кінжибало В.<sup>3</sup>, Литвин Р.З.<sup>1</sup>, Grazulevicius J.V.<sup>2</sup>, Обушак М.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів

<sup>2</sup>Kaunas University of Technology, Radvilenu Pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lithuania

<sup>3</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland

e-mail: [roman.lytvyn@lnu.edu.ua](mailto:roman.lytvyn@lnu.edu.ua)

У сполуках, які використовують для потреб органічної оптоелектроніки, донорною частиною молекули найчастіше є фрагмент карбазолу. В той же час, незважаючи на велику кількість публікацій у цьому напрямі, дизайн і синтез нових, зручних та дешевих акцепторів є основною рушійною силою прогресу у створенні високопродуктивних OLEDів і є актуальним завданням. У цій роботі ми розробили методи синтезу нових донорно-акцепторних кон'югатів карбазолу з похідними 1,2,3-триазолу. Реакціями арилазидів **1** з функціоналізованими кетонами **2** отримали низку бромо- чи йодовмісних триазолів **3** та з'ясували, що ці сполуки взаємодіють з карбазолом **4** в умовах реакції Ульмана, у результаті чого одержали донор-акцепторні кон'югати **5–9**. Для кристалів сполуки **7** (рис. 1) проведено рентгеноструктурні дослідження.

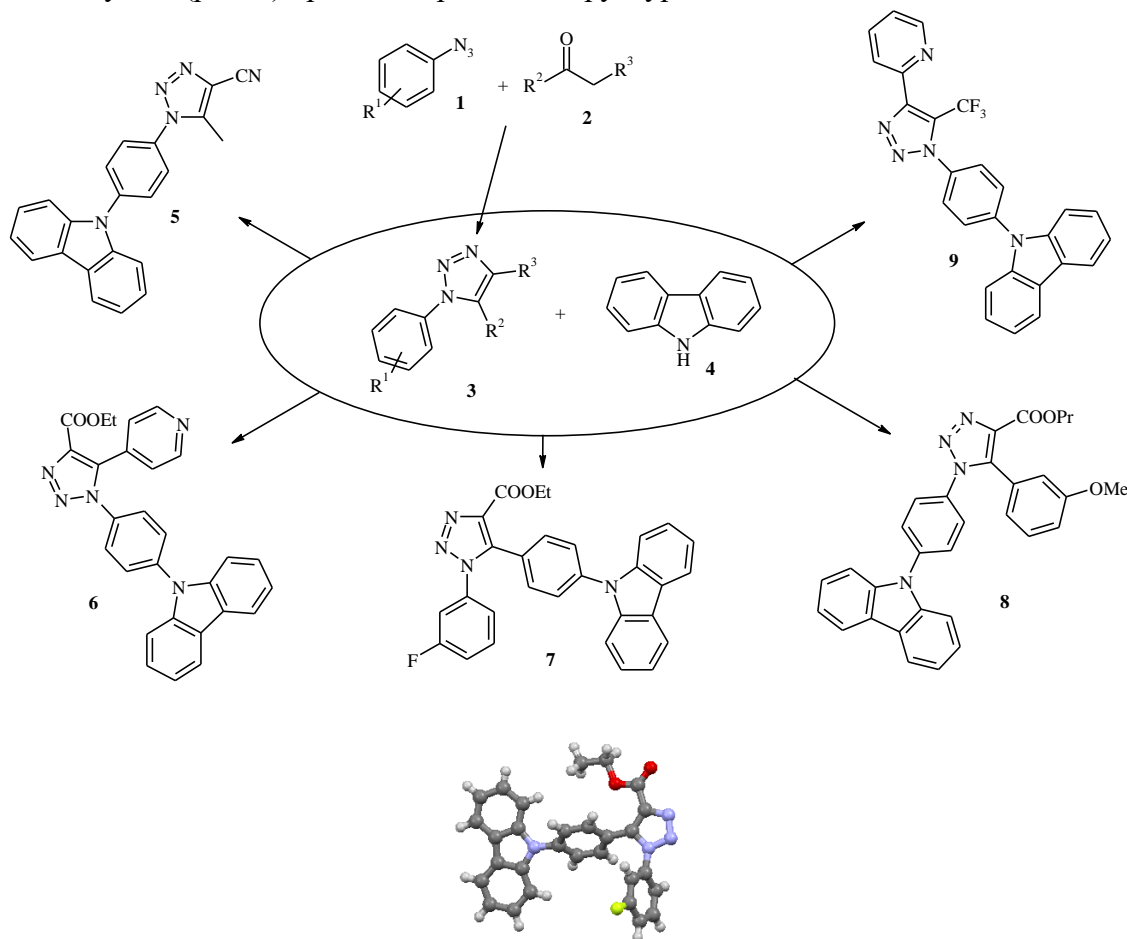


Рис 1. Молекулярна структура сполуки **7** (РСА)

Робота підтримана Міністерством освіти і науки України та науково-дослідницькою радою Литви у рамках двостороннього проекту.

# СИНТЕЗИ НА ОСНОВІ 7-ГІДРОКСИ-3-(БЕНЗОТІАЗОЛ-2-ІЛ)-КУМАРИНУ

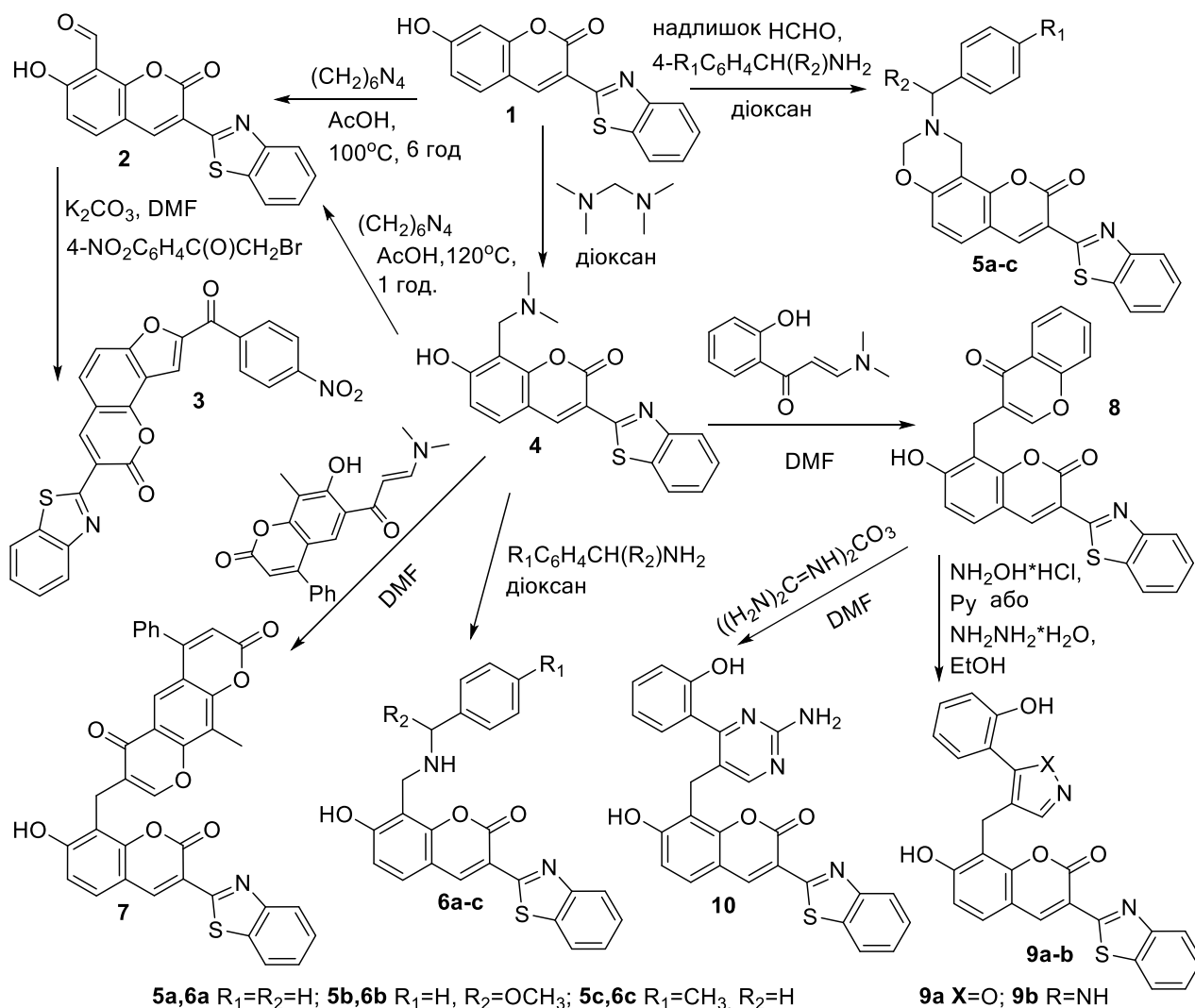
Супрун А.В., Шокол Т.В., Хиля В.П.

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

Володимирська, 64/13; e-mail: [suprun.nastia@gmail.com](mailto:suprun.nastia@gmail.com)

3-Бензотіазолілкумарини володіють рядом корисних властивостей. Вони використовуються як протипухлинні агенти та MEK1 інгібітори, а завдяки своїм флуоресцентним властивостям – як флуоресцентні зонди.

Ми провели модифікації 7-гідрокси-3-(бензотіазол-2-іл)кумарину **1**, синтезованого в роботі [1]. Формілюванням за Даффом отримано 8-формілкумарин **2**, який у реакції з 4-нітрофенацилбромідом приводить до фурукумарину **3**. У низці хімічних перетворень як вихідна речовина була використана основа Манніха **4**, синтезована зі сполуки **1** реакцією з бісдиметиламінометаном, а в класичних умовах реакції Манніха з надлишком формаліну утворюються оксаинокумарини **5a-c**. Переамінуванням сполуки **4** заміщеними бензиламинами отримані основи Манніха **6a-c**, при взаємодії з енамінокетонами *орто*-гідроксиаренів синтезовані відповідні гомоізофлавоони **7** і **8**. Для сполуки **8** провели перетворення з гідроксиламіном (**9a**), гідразин гідратом (**9b**) і гуанідинкарбонатом (**10**).



[1] Khilya O. V., Frasinuk M. S., Turov A. V., Khilya V. P. Chemistry of 3-hetarylcoumarins. 1. 3-(2-Benzazolyl)coumarins. *Chem. Het. Compd.*, **2001**, 37 (8), 1029-1037.

## ПЕРСПЕКТИВНІ АЛКІНИ В CuAAC РЕАКЦІЯХ

Тупичак М.А., Походило Н.Т., Обушак М.Д.

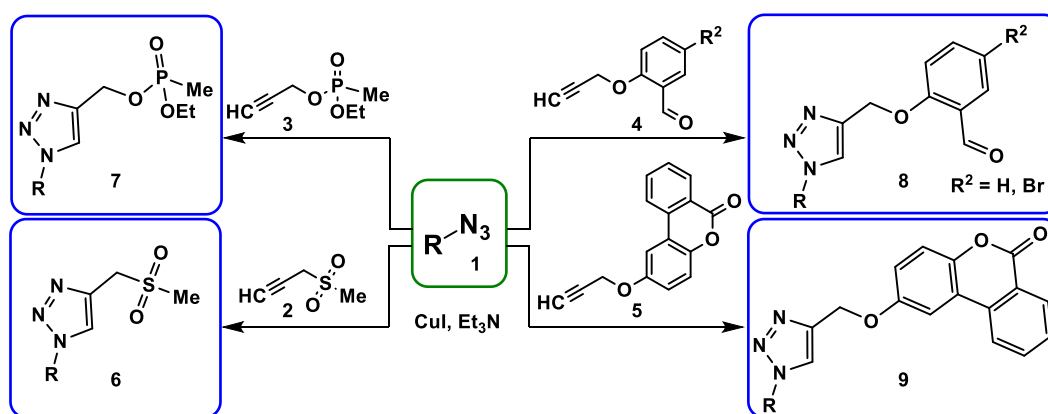
Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

e-mail: [tupychakmykola@gmail.com](mailto:tupychakmykola@gmail.com)

Реакції купрум-каталітичного 1,3-диполярного циклоприєднання органічних азидів до термінальних ацетиленів (CuAAC) активно використовують в органічному синтезі протягом останніх десятиліть як ефективний синтетичний підхід до похідних *1H*-1,2,3-триазолу для скринінгу біологічної активності та створення функціональних матеріалів. CuAAC займає лідерські позиції серед методів, що застосовуються в фрагмент-орієнтованому дизайні лікарських засобів, та забезпечує введення у біологічно активні молекули фрагментів, що покращують їх фармакологічний профіль. Зважаючи на це, нами відібрано низку нових алкінів, що є перспективними для побудови лікоподібних молекул.

Як нові реагенти в CuAAC реакціях, нашу увагу привернули сульфи, оскільки на сьогодні більше 150 S<sup>VI</sup>-вмісних препаратів, затверджених FDA, доступні на ринку. Так, реакцією органічних азидів **1** з 3-(метилсульфоніл)проп-1-ином **2** нами синтезовано низку нових 4-(метилсульфонілметил)-*1H*-1,2,3-триазолів **6** з високими виходами. Структурно близькі до сполук **6** 1,2,3-триазоли можна отримати введенням в цільову молекулу фосфонатної групи. Нещодавно нами досліджено CuAAC реакції етил-проп-2-інілметилфосфонату **3** з азидами **1**, що призводять до утворення етил-((*1H*-1,2,3-триазол-4-іл)метил)метилфосфонатів **7** [1]. Слід зауважити, що у випадку ароматичних азидів, що містить карбоксильну групу в *орто*-положенні до азидо-групи, реакція проходить іншим шляхом з утворенням акриламідів а не "класичних" продуктів циклоприєднання [1]. З метою введення у 1,2,3-триазол фрагментів близьких до природних сполук нами досліджено пропаргільовані саліцилові альдегіди **4**, що дозволило отримати 1,2,3-триазоли **8**, з вільною альдегідною групою для подальших модифікацій. Для введення в молекулу 1,2,3-триазолу бензокумаринового фрагменту ми використали алкін **5**, що легко отримати пропаргільованням синтетично доступного 2-гідрокси-6*H*-бензо[с]хромен-6-ону [4]. В результаті отримано 2-((*1H*-1,2,3-триазол-4-іл)метокси)-6*H*-бензо[с]хромено-6-они **9**, та досліджено їх протипухлинну активність.



Загалом, нами отримано низку нових *1H*-1,2,3-триазолів придатних для скринінгу біологічної активності та функційними угрупованнями для можливої швидкої модифікацій.

### Література

- [1] Pokhodylo N.T., Shyyka O.Ya., Tupychak M.A. et. al. Concurrent pathway and unexpected products in the CuAAC reaction of ethyl prop-2-ynyl methylphosphonate with aromatic. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2019**. 55 (4/5). 374–378.
- [2]. Shyyka O.Ya., Martyak R.L., Tupychak M.A. et. al. Facile synthetic route to benzo[с]chromenones and thieno[2,3-с]chromenones. *Synth. Commun.* **2017**. 47 (24). 2399–2405.



## 2,2,2-TRIFLUOROETHANE-1-SULFONYL CHLORIDE FOR SYNTHESIS OF $sp^3$ -ENRICHED SPIROCYCLIC SULTONES

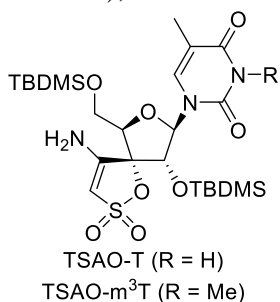
*Ustiantseva V.D.*<sup>1,2</sup>, *Vashchenko B.V.*<sup>1,2</sup>, *Dobrydnev A.V.*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine

<sup>2</sup> Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine

[bohdan.vashchenko@gmail.com](mailto:bohdan.vashchenko@gmail.com)

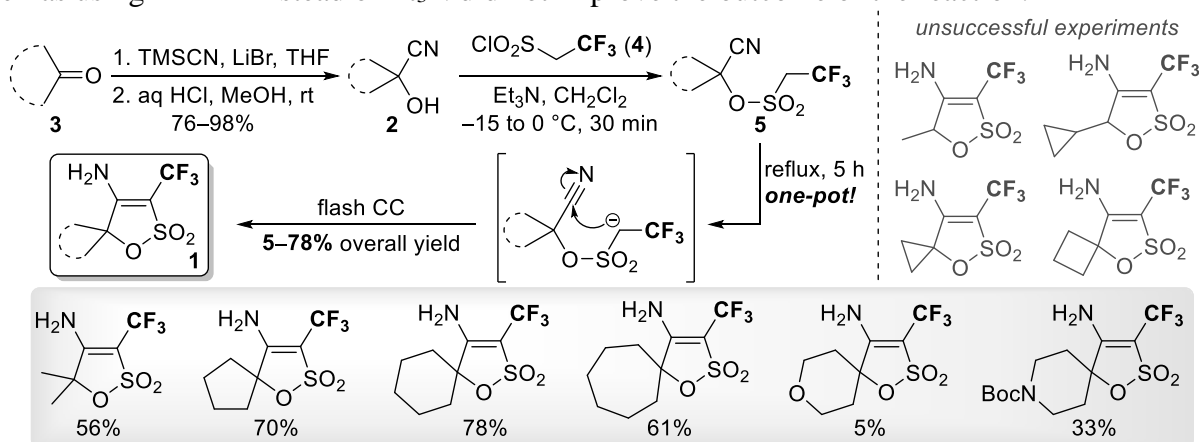
Functionalized cyclic sulfonates (sultones) have attracted significant attention in modern organic synthesis and medicinal chemistry programs since discovery of potent antiviral agents, *i.e.* TSAO- $m^3$ T and TSAO-T bearing spirocyclic sultone moiety decorated with the additional amino group (Figure 1).<sup>1</sup> In continuation to our previous efforts towards evaluation of the scope and limitations of the carbanion-mediated sulfonate (sulfonamide) intramolecular cyclization (abbreviated as CSIC reaction),<sup>2,3</sup> in this work we have aimed at the synthesis of novel  $sp^3$ -enriched  $\gamma$ -sultones **1** bearing



**Figure 1.** Antiviral agents bearing  $\gamma$ -sultone moiety

$CF_3$ -group at C-3 atom and additional alkyl groups or spiro(hetera)cycloalkyl substituents at the C-5 position of aminosultone (Scheme 1).

This study commenced with the synthesis of cyanohydrins **2** from aldehydes or ketones **3** using the optimized method, which included treatment with TMSCN in the presence of LiBr in THF. After work-up with MeOH – HCl, this approach provided intermediates **2** (82–98% yield), which were then involved in the Et<sub>3</sub>N-mediated tandem reaction (sulfonylation – CSIC) with commercially available 2,2,2-trifluoroethane-1-sulfonyl chloride (**4**). It was found that the initial sulfonylation of **2** into **5** proceeded smoothly by dropwise addition of **4** into solution of the corresponding cyanohydrins **2** and Et<sub>3</sub>N in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 0 °C. However, better yields and purity of products were achieved by inverse addition of reagents, *i.e.* addition of Et<sub>3</sub>N into a solution of **2** and **4** at –15 °C, which was addressed to higher activity of sulfonyl fluoride **4** as compared to CO<sub>2</sub>Alk or CN substituted analogs. The further step of the reaction sequence (CSIC of **5**) occurred straightway in one-pot manner; no isolation of **5** was required. It was found advantageous to reflux the reaction mixture for 5 h for complete methylene group deprotonation and the Thorpe-type intramolecular condensation, which gave the title sultones **1** in 5–78% yield (51% average yield). Partial decomposition and side polycondensation reactions upon heating were observed for the most active substrates, and only low yields of **1** were obtained. Unfortunately, the method was unfruitful for monosubstituted, and small-ring cyclopropyl- and cyclobutyl-containing cyanohydrins **2**. Changing the order of reagent addition, temperature ranges, as well as using DIPEA instead of Et<sub>3</sub>N did not improve the outcome of the reaction.



**Scheme 1.** CSIC reaction for the synthesis of  $sp^3$ -enriched dialkyl-substituted and spirocyclic  $CF_3$ -sultones **1**

[1] M.-J. Camarasa, M.-J. Pérez-Pérez, A. San-Félix, J. Balzarini, E. De Clercq, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 2721–2727.

[2] A. V. Dobrydnev, B. V. Vashchenko, Y. M. Volovenko, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 1581–1582.

[3] A. V. Dobrydnev, B. V. Vashchenko, I. Konovalova, K. O. Bisikalo, Y. M. Volovenko, *Monatsh. Chem.* **2018**, *149*, 1827–1833.

# REDUCTIVE CYCLIZATION OF CYANOALKYLSULFONYL FLUORIDES INTO SPIROCYCLIC $\beta$ - AND $\gamma$ -SULTAMS

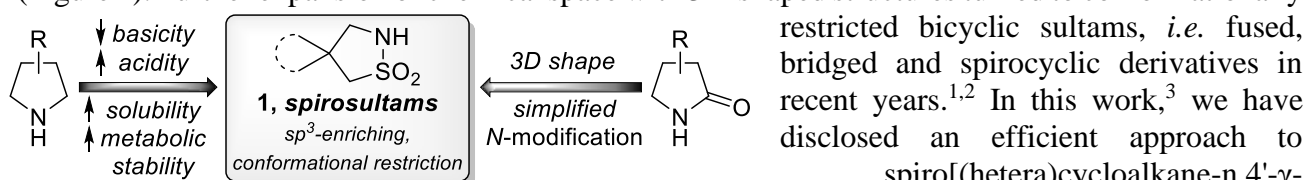
Vashchenko B.V.<sup>1,2</sup>, Stepannikova K.O.<sup>2</sup>, Grygorenko O.O.<sup>1,2</sup>, Gorichko M.V.<sup>1</sup>,  
Volovenko Yu.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine

<sup>2</sup> Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine

[bohdan.vashchenko@gmail.com](mailto:bohdan.vashchenko@gmail.com)

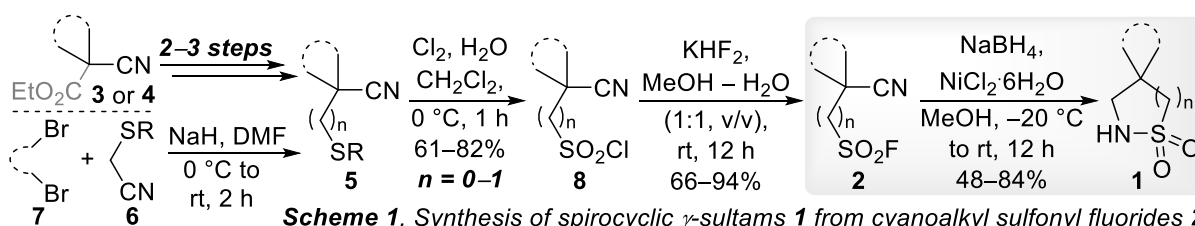
Sulfonamides have been highlighted in the chemical community for more than a century since the discovery of the common *sulfa*-drugs. Cyclic sulfonamides (sultams) have manifold applications in modern drug discovery with their distinct physico-chemical properties, *i.e.* lower basicity (as compared to saturated nitrogen heterocycles), accompanied by enhanced aqueous solubility, simplified *N*-alkylation (comparable to lactams), and recognizable three-dimensionality, particularly of  $\gamma$ -sultams, which brings them closer to pyrrolidines instead of  $\gamma$ -lactams with planar amide moiety (Figure 1). Further expansion of chemical space with 3D-shaped structures turned to conformationally



restricted bicyclic sultams, *i.e.* fused, bridged and spirocyclic derivatives in recent years.<sup>1,2</sup> In this work,<sup>3</sup> we have disclosed an efficient approach to spiro[(hetera)cycloalkane-*n*,4'- $\gamma$ -sultam]s and the corresponding  $\beta$ -sultams **1**, which relied on the intramolecular reductive cyclization of alicyclic and saturated heterocyclic cyanoalkylsulfonyl fluorides **2**. The protocol includes using NaBH<sub>4</sub> and NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O for nitrile group reduction, that is accompanied with intramolecular sulfonylation of amino moiety with the side chain SO<sub>2</sub>F-functional group (Scheme 1). Synthesis of the cyanoalkyl sulfonyl fluorides **2** was performed *via* chloromethylation of heterocyclic nitriles **3**, reduction of ester group of 2-cyanoacetates **4**, subsequent mesylation of  $\beta$ -hydroxy nitriles thus obtained, followed by incorporation of the sulfur atom *via* nucleophilic substitutions for synthesis of **5** (*n* = 1). Alternative approach to **5** (*n* = 0) relied on double alkylation of 2-(alkylthio)acetonitriles **6** with dibromoalkanes **7**. Subsequent oxidative chlorination of **5** resulted in sulfonyl chlorides **8** (61–82% yield), which were transformed into the target sulfonyl fluorides **2** in 66–94% yield by reaction with KHF<sub>2</sub> in MeOH – H<sub>2</sub>O due to limited stability of the SO<sub>2</sub>Cl derivatives **8** under reductive conditions.

**Figure 1.** Comparison of sultams, pyrrolidines and pyrrolidones

**Scheme 1.** Synthesis of spirocyclic  $\gamma$ -sultams **1** from cyanoalkyl sulfonyl fluorides **2**



The key step was suitable for scalable preparation (up to 30 g in one run) of both  $\alpha$ - and  $\beta$ -cyano-substituted sulfonyl fluorides **2** (better efficiency was observed for  $\beta$ -isomers), and provided exclusively  $\beta$ - (48–53% yield, 2 examples) and  $\gamma$ -sultams **1** (61–84% yield, 8 examples), respectively. The title sultams **1** could be considered as advanced building blocks for modern organic chemistry, and analogs of common saturated nitrogen heterocycles, which was confirmed by exit vector plot analysis of molecular structure of **1** obtained by X-Ray diffraction studies.

(1) Grygorenko, O. O.; Vashchenko, B. V.; Blahun, O. P.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 5787–5800.

(2) Dobrydnev, A. V.; Vashchenko, B. V.; Konovalova, I. S.; Bisikalo, K. O.; Volovenko, Y. M. *Monatsh. Chem.* **2018**, 149 (10), 1827–1833.

(3) Stepannikova, K. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O.; Gorichko, M. V.; Cherepakha, A. Y.; Moroz, Y. S.; Volovenko, Y. M.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *in press*.

## 2-THIA-3-AZABICYCLO[3.1.1]HEPTANE 2,2-DIOXIDE: SYNTHESIS OF NOVEL HETEROCYCLIC SCAFFOLD

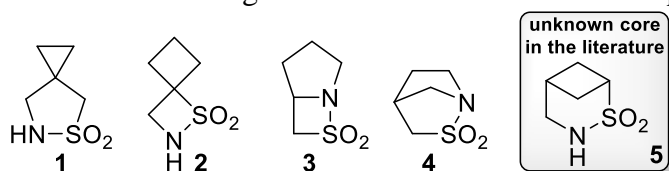
*Doroshenko I.O.<sup>1,2</sup>, Vashchenko B.V.<sup>1,2</sup>, Volovenko Yu.M.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine

<sup>2</sup> Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine

[bohdan.vashchenko@gmail.com](mailto:bohdan.vashchenko@gmail.com)

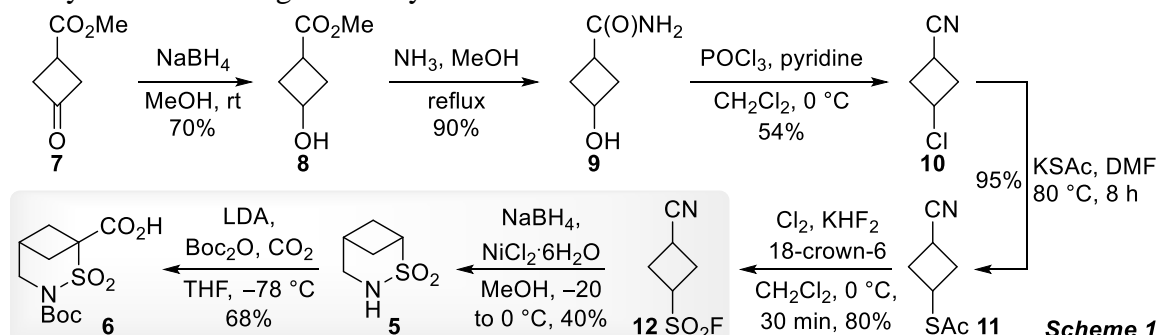
Sulfonamides have been at the focus of scientific and industrial communities for a century since the discovery of SO<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>-containing antibacterials (*sulfa* drugs), and become indispensable with about a hundred of FDA-approved pharmaceuticals present on the market. In recent years, cyclic sulfonamides, also known as sultams, sparked the interest of chemists with their diverse applications in modern organic synthesis and drug discovery, connected to exclusive physico-chemical features of sultams. As compared to saturated nitrogen heterocycles, lower basicity and enhanced aqueous solubility are typically observed with retention of three-dimensional conformations, accompanied with simplified chemical *N*-modifications (comparable to lactams with planar amide moiety). In turn, pharmaceutical relevance of saturated bicycles as conformationally restricted derivatives with a high sp<sup>3</sup>-atom fraction invoked a tsunami of papers concerning bicyclic sultams in recent years.<sup>1-3</sup> Representative examples included spirocyclic compounds **1** and **2**, which could be easily *N*-modified, and fused **3** or bridged **4** sultams of the common empirical formula (Figure 1). In this work, we have



**Figure 1.** Sultams (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S): from known sp<sup>3</sup>-enriched conformational restricted derivatives **1–4** to novel scaffold **5**

aimed at design of an efficient synthetic approach towards the preparation of the isomeric parent 2-thia-3-azabicyclo [3.1.1]heptane 2,2-dioxide (**5**) as well as its derivative **6**; this scaffold has never been reported in the literature to date.

The reaction sequence commenced with the NaBH<sub>4</sub>-mediated reduction of 3-oxocyclobutane-1-carboxylate **7** into hydroxyester **8** (70% yield), which was transformed into amide **9** in 90% yield (Scheme 1). Further steps included treatment of **9** with POCl<sub>3</sub> in pyridine and nucleophilic substitution of 3-chlorocyclobutane-1-carbonitrile (**10**) thus obtained with KSAc to give the intermediate **11** in 95% yield, oxidative chlorination of which in the presence of KHF<sub>2</sub> and 18-crown-6 resulted in sulfonyl fluoride **12** bearing nitrile group (80% yield). The key step of the reaction sequence relied on reductive intramolecular sulfonylation of **12** into the title sultam **5** by treatment with NaBH<sub>4</sub> and NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Furthermore, possibility of functionalization of sultam **5** was shown *via* lithiation and sequential treatment with Boc<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> for the synthesis of *N*-Boc monoprotected bifunctionalized building block **6**, which could be relevant for the lead-oriented synthesis and drug discovery.



(1) Grygorenko, O. O.; Vashchenko, B. V.; Blahun, O. P.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 5787–5800.

(2) Dobrydnev, A. V.; Vashchenko, B. V.; Konovalova, I. S.; Bisikalov, K. O.; Volovenko, Y. M. *Monatsh. Chem.* **2018**, 149 (10), 1827–1833.

(3) Stepannikova, K. O.; Vashchenko, B. V.; Grygorenko, O. O.; Gorichko, M. V.; Cherepakha, A. Y.; Moroz, Y. S.; Volovenko, Y. M.; Zherish, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, in press.

## РЕЦИКЛІЗАЦІЯ 8,10-ДИБРОМОКАМФОРИ МЕТАЛООРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

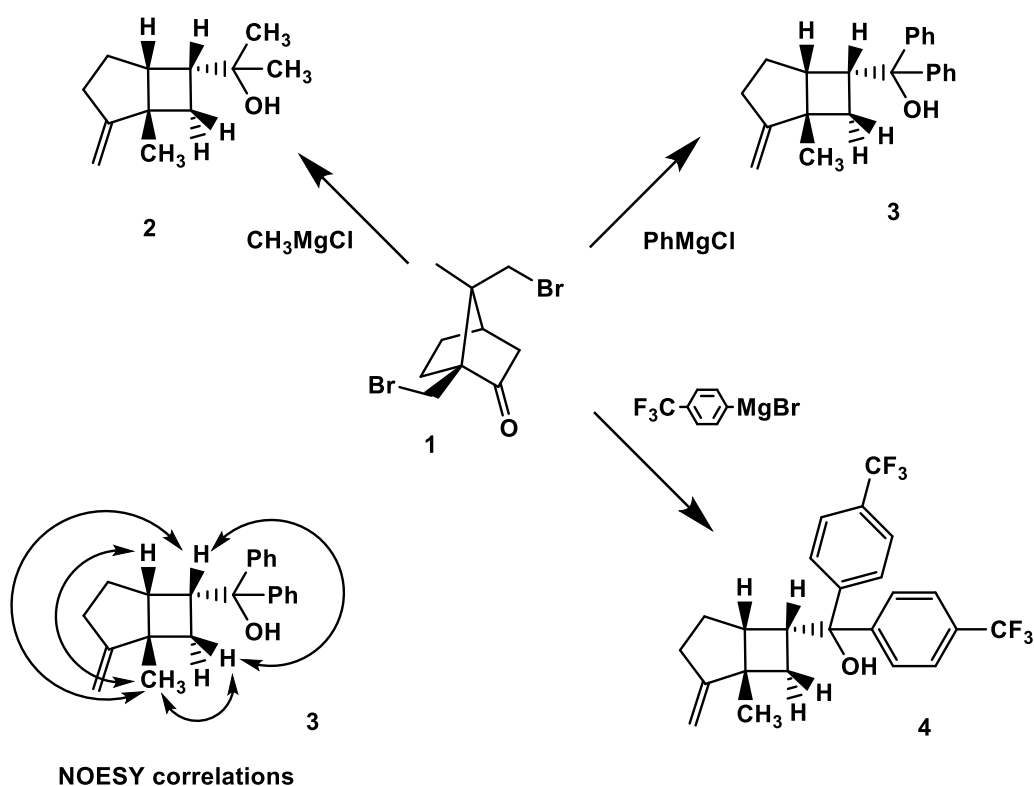
*Веренька І.С., Горічко М.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [ihorverenka333@gmail.com](mailto:ihorverenka333@gmail.com)

Досліджено взаємодію 8,10-дибромокамфори (**1**) із рядом реактивів Грін'єра, а саме метилмагнійхлоридом, фенілмагнійхлоридом та 4-трифлуорометилфенілмагнійбромідом. Реакційна здатність **1** та відтворюваність реакції була підтверджена на всіх досліджуваних реактивах Грін'єра. В результаті проведення таких реакцій були отримані функціоналізовані біцикло[3.2.0]гептани (**2–4**) з виходами 60–70%, де циклобутановий скелет утворювався шляхом внутрішньомолекулярного алкілування. Загалом, це є актуальним напрямком дослідження, адже серед усіх відомих, на сьогодні, біцикло[3.X.0] сполук (X = 1–8), біцикло[3.2.0]гептанів описано найменше.

Будову сполук **2–4** було досліджено шляхом ЯМР-спектроскопії на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  та двовимірними спектрами (Noesy, Cosy, HSQC). Чистоту підтверджено хроматографічно, а молекулярний склад доведено за допомогою даних HRMS. Для підтвердження просторової будови отриманих сполук було зроблено NOESY експеримент для сполуки **3**, що показує кореляцію синглету метильної групи з трьома протонами циклобутанового кільця. Отже, можлива в сильно основних умовах проведення реакції епімеризація кетонного інтермедіату не відбувається.

Отримані сполуки можуть бути зручними попередниками інших анельованих циклопентан-циклобутанових систем.



# HYDROGENATIVE RECYCLIZATION OF *sp*<sup>3</sup>-ENRICHED ISOXAZOLINES INTO 3-HYDROXYPYRROLIDIN-2-ONES

*Khutorianskyi A.*<sup>1,2</sup>, *Chalyk B.A.*<sup>1,3</sup>, *Vashchenko B.V.*<sup>1,2</sup>,  
*Grygorenko O.O.*<sup>1,2</sup>, *Komarov I.V.*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Street, 60, Kyiv 01601, Ukraine

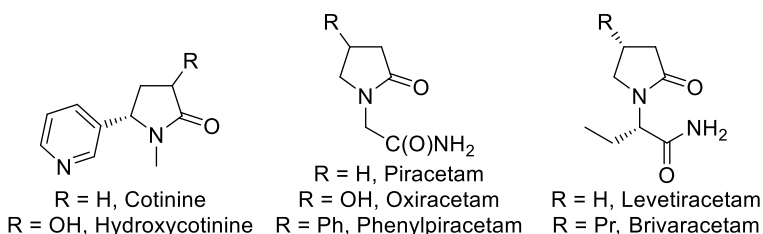
<sup>2</sup> Enamine Ltd., Chervonotkatska Street 78, Kyiv 02094, Ukraine

<sup>3</sup> Institute of Organic Chemistry, NAS of Ukraine, Murmanska Street 5, Kyiv 02094, Ukraine

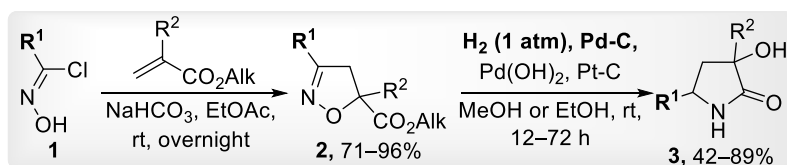
[khutoryanskiy.andrey@gmail.com](mailto:khutoryanskiy.andrey@gmail.com)

2-Pyrrolidinone is a privileged scaffold among natural compounds (*e.g.*, pyroglutamic acid and alkaloids (hydroxy)cotinine), and approved marketed pharmaceuticals, including a large group of racetams (Figure 1). Thus, it is not surprising that novel approaches towards the synthesis of 2-pyrrolidinones are in high demand in modern scientific and industrial communities.

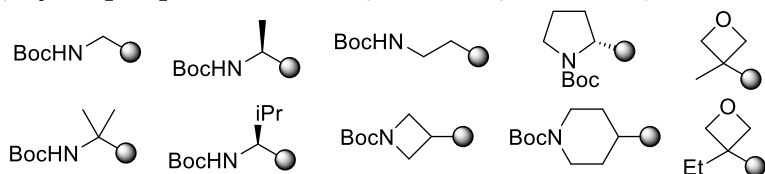
In this work we have aimed at design of efficient methods towards the synthesis of a small library of 3-hydroxypyrrolidinones bearing alkyl substituents or functional groups at C-5 position. For this purpose, a precise optimization of reaction conditions and evaluation of scope and limitations were also elaborated. The reaction sequence relied on 1,3-dipolar cycloaddition reaction of chloroximes **1** with acrylates, which proceeded smoothly in the presence of NaHCO<sub>3</sub> in EtOAc and provided 3-substituted-4,5-isoxazoline-5-carboxylates **2** in 71–96% yield (Scheme 1).<sup>1–3</sup> Screening of the most efficient reaction conditions for catalytic hydrogenolysis of N–O bond of isoxazoles **2** included using H<sub>2</sub> (1 atm) and Pd-C, Pd(OH)<sub>2</sub>-C, or Pt-C as catalysts at rt. Due to the low solubility of the reduction products in aprotic solvents, alcohols (MeOH or EtOH) were evaluated to be the most suitable solvents for the second step. The impact of stirring on the hydrogenation rate is considerably higher for enhanced conversion of **2** rather than elevated temperatures (40 °C) or pressure (up to 50 atm).



**Figure 1.** Examples of naturally and pharmaceutically relevant 2-pyrrolidinones



R<sup>1</sup> = H, Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, CH<sub>2</sub>OMe, cyclopropyl, cyclobutyl, CO<sub>2</sub>Et, CO<sub>2</sub>*i*Pr, Ph; (CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl: not suitable for synthesis of 2-pyrrolidinones **3**); R<sup>2</sup> = H, Me



**Scheme 1.** The proposed synthesis of 5-substituted 3-hydroxypyrrolidin-2-ones

(1) Chalyk, B. A.; Khutorianskyi, A.; Lysenko, A.; Fil, Y.; Kuchkovska, Y. O.; Gavrilenko, K. S.; Bakanovych, I.; Moroz, Y. S.; Gorlova, A. O.; Grygorenko, O. O. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (23), 15212–15225.

(2) Chalyk, B. A.; Hrebenuk, K. V.; Fil, Y. V.; Gavrilenko, K. S.; Rozhenko, A. B.; Vashchenko, B. V.; Borysov, O. V.; Biitseva, A. V.; Lebed, P. S.; Bakanovych, I.; Grygorenko, O. O. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (24), 15877–15899.

(3) Kim, J. N.; Chung, K. H.; Ryu, E. K. *Heterocycles* **1991**, *32* (3), 477–480.

Although both Pt and Pd catalysts were suitable, the latter provided higher conversion rates under analogous conditions. Using Pd or Pd(OH)<sub>2</sub> has minor effects on transformation rates on up to 1.0 g scale. The crude products **3** were typically isolated as a *ca.* 1:1 to 3:1 mixtures of *cis* and *trans* diastereomers, which could be separated by column chromatography. Our further attempts of diastereoselective hydrogenation using RuCl[(*S,S*)-TsDPEN](*m*-silylene) or TsDPEN-Pd(OAc)<sub>2</sub> were not fruitful due to low yields of **3**. In turn, hydrogenation in the presence of Pd-C in EtOH at rt was found to be more efficient upon scale-up, and gave derivatives **3** in 42–89% yield.



## СИНТЕЗ 6-АМІНО- ТА 6-ОКСОІМІДАЗО[4,5-*b*]ПІРАЗОЛО- [3,4-*e*]ПІРИДИНІВ

Яковенко Г.Г.<sup>1,2</sup>, Вовк М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет «Києво-Могилянська академія»

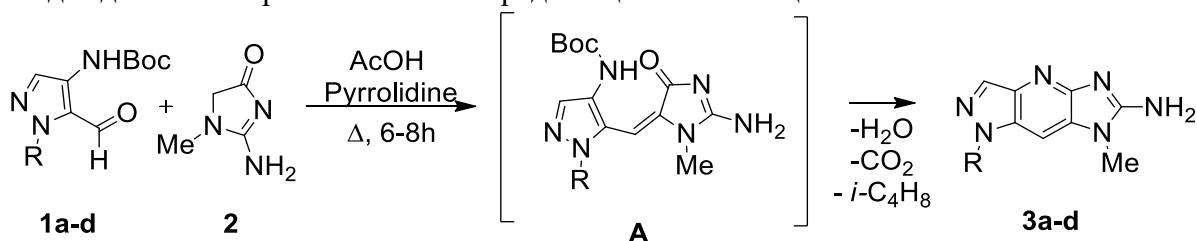
Україна, 04655, м. Київ, вул. Григорія Сковороди, 2. E-mail: [chemgeorge@i.ua](mailto:chemgeorge@i.ua)

<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, Україна, 02660, м. Київ, вул. Мурманська, 5.

e-mail: [mvovk@ioch.kiev.ua](mailto:mvovk@ioch.kiev.ua)

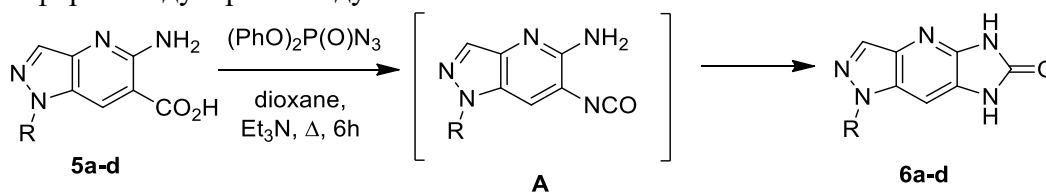
Біциклічна імідазо[4,5-*b*]піридинова система є ізостерною до пурину і відзначається широким спектром фармакологічної дії. Серед низки її похідних виявлені антагоністи рецептора ангіотензину II [1], інгібітори гідролази лейкотриєну A<sub>4</sub> [2] та специфічної серин/треонін протеїнкінази [3]. Саме тому конструювання функціональних поліциклічних на основі імідазо[4,5-*b*]піридинового скарфолда структур є ефективним варіантом пошуку нових біоперспективних речовин.

Предметом нашого дослідження стали раніше не описані аміно- та оксофункціоналізовані імідазо[4,5-*b*]піридини із анельованим по піридиновому ядру фармакофорним піразольним циклом. Зокрема, для синтезу похідних 6-аміноімідазо[4,5-*b*]піразоло[3,4-*e*]піридинів **3a-d** нами використана модифікація реакції Фрідлендера відповідних N-Вос-4-амінопіразол-5-карбальдегідів **1a-d** із креатиніном **2** в середовищі киплячої оцтової кислоти.



a: R=Me; b: R=Et; c: R=*t*-Bu; d: R=Ph

Натомість, реакція аміноальдегідів типу **1** із оксовмісним аналогом креатиніну – гідантоїном – не призвела до очікуваного результату, і тому нами запропонований альтернативний шлях синтезу імідазо[4,5-*b*]піразоло[3,4-*e*]піридин-6(5*H*)-онів **6a-d**, який реалізований в умовах одноректорної реакції Курціуса із використанням дифенілфосфорилазиду в ролі азидуючого агента.



a: R=Me; b: R=Et; c: R=*t*-Bu; d: R=Ph

Структура синтезованих сполук надійно встановлена комплексним фізико-хімічним дослідженням із використанням методів ІЧ-, ЯМР-спектроскопії та хроматомас-спектрометрії.

### Література

[1] Mantlo, N. B.; Chakravarty, P. K.; Ondeyka, D. L.; et al. Potent, orally active imidazo[4,5-*b*]pyridine-based angiotensin II receptor antagonists. *J. Med. Chem.* **1991**, *34* (9), 2919-2922.

[2] Penning T. D.; Chandrakumar N. S.; Desai B. N.; Djuric S. W.; et al. Synthesis of imidazopyridines and purines as potent inhibitors of leukotriene A<sub>4</sub> hydrolase. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13* (6), 1137-1139.

[3] Cristalli, G.; Vittori, S.; Eleuteri, A.; Volpini, R.; et al. Synthesis and biological evaluation of n6-cycloalkyl derivatives of 1-deazaadenine nucleosides: a new class of anti-human immunodeficiency virus agents. *J. Med. Chem.* **1995**, *38* (20), 4019-4025.



## **ФІЗИЧНА ХІМІЯ**

# CATALYTIC ACTIVITY OF POROUS COORDINATION POLYMERS Cu(II) AND Fe(III) IN THE REACTION OF HETEROCYCLIC KETONES OXIDATION

*Abdullaev E.N.*

L.V.Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine

[abdullaev.emir99@gmail.com](mailto:abdullaev.emir99@gmail.com)

Porous coordination polymers (PCPs) of 3d metals can be considered as promising heterogeneous catalysts for oxidation reactions, especially for fine organic synthesis. A distinctive feature of the use of such catalysts is a possibility to perform the reactions under conditions of heterogeneous catalysis (including using a flow reactor), that significantly simplifies the separation of the catalyst from the reaction mixture and the purification of the product itself. Determination of the factors which make influence on the catalytic activity of such systems is an important task of modern physical chemistry.

The aim of this work was to evaluate and to compare catalytic activity of PCP  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  (known as HKUST-1;  $\text{btc}^{3-}$  is 1,3,5-benzenetricarboxylate) and  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{btc})$  in reaction of heterocyclic ketones oxidation by hydrogen peroxide. The ketones and some oxidation products are shown on Fig. 1.

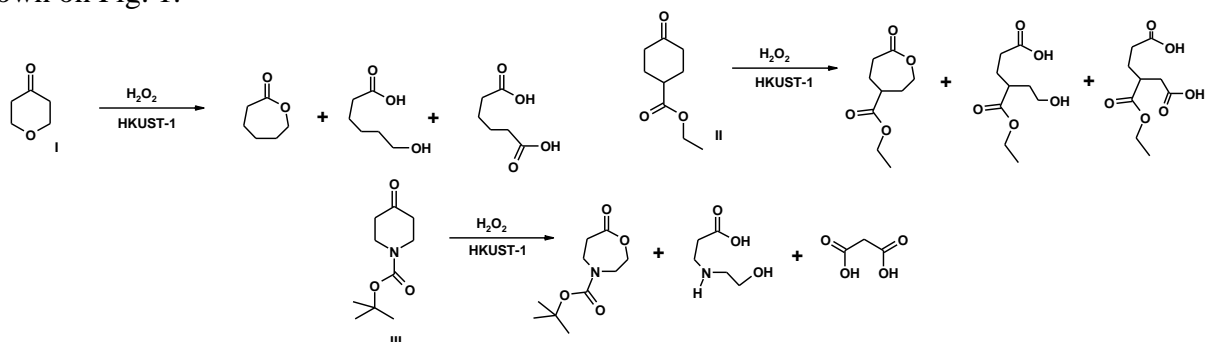


Fig. 1. Schemes of reactions studied.

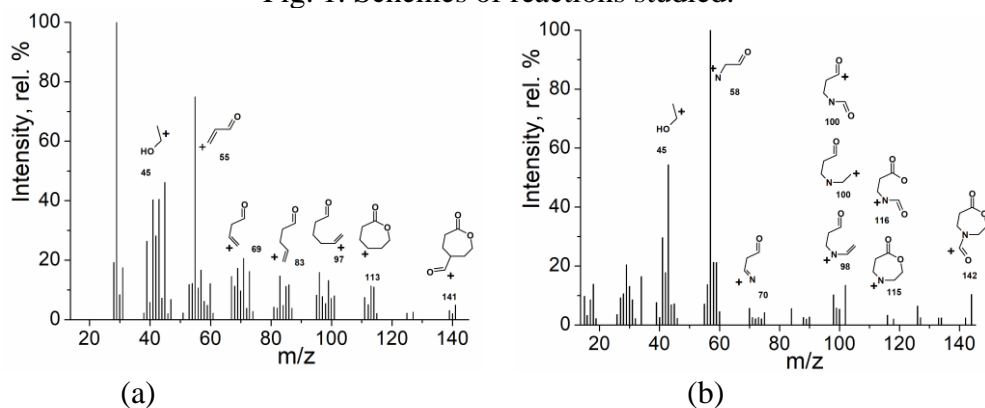


Fig. 2. Mass-spectra (EI, 70 eV) of the oxidation products of **II** (a) and **III** (b).

Reaction products were determined by NMR and HPLC, separate experiments on mass spectrometry were carried out. It was shown that in all cases the mixtures of products were obtained. These mixtures contained lactones, formed by the Bayer-Villiger mechanism, and other compounds, presumably formed as a result of the radical oxidation.

## EXPLORING THE ADSORPTION BEHAVIOR OF CATIONIC AND ANIONIC DYES ON ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM WASTE BIOMASS MATERIALS

*Rimene Dhahri<sup>1</sup>, Younes Moussaoui<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Environment and Energy Laboratory (UR14ES26), Faculty of Sciences of Gafsa, University of Gafsa, Tunisia; [dhahririmene@gmail.com](mailto:dhahririmene@gmail.com)

<sup>2</sup> Organic Chemistry Laboratory (LR17ES08), Faculty of Sciences of Sfax, University of Sfax, Tunisia; [y.moussaouii@gmail.com](mailto:y.moussaouii@gmail.com)

Batch adsorption experiments have been conducted to investigate the removal of Murexide (MX) and Methyl green (MG) from aqueous solution by an activated carbon prepared from Olive waste wood by phosphoric acid activation. The adsorption process has been described by using kinetic and isotherm models. The kinetic of adsorption was examined by pseudo-first-order and pseudo-second-order models. Adsorption isotherm was modeled using Langmuir and Freundlich isotherms.

The adsorption process of both dyes was well explained by the pseudo-second-order model and Langmuir isotherm. Also, pseudo-n-order model has been applied to estimate the order of adsorption kinetic and it was found equal to 2 which confirm the good accuracy of the pseudo-second order which is generally used to describe chemisorption process in both cases.

Moreover, Langmuir isotherm reveals that the adsorption of MX and MG onto activated carbon was adsorbed on specific monolayer onto the obtained activated carbon. Also, the obtained activated carbon is an efficient adsorbent for anionic dye in basic conditions and in acidic conditions for cationic dye. These results demonstrated that the Olive waste wood cake is a suitable precursor for the preparation of appropriate activated carbon for dyes removal from aqueous solution.

## МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВІВ Al-Mn-Si

Богачев А.Р.<sup>1</sup>, Поїк О.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [1509allo1@gmail.com](mailto:1509allo1@gmail.com)

Проведено моделювання структури розплавів системи Al-Mn-Si при різних температурах за допомогою методу оберненого Монте-Карло (ОМК) із використанням даних високотемпературного рентгенодифракційного експерименту, отриманих на кафедрі фізичної хімії КНУ імені Тараса Шевченка [1]. Число атомів у основній кубічній комірниці для всіх випадків було рівним  $10^4$ . При моделюванні враховувались дані про атомну густину та відстані мінімального підходу між атомами. Модельні криві структурного фактору добре узгоджуються із експериментальними кривими (рис.1), що вказує на адекватність отриманих структурних моделей експериментальним структурним даним.

На основі отриманих структурних моделей було розраховано парціальні криві структурного фактору та функції парного розподілу атомів, криві розподілу координаційних чисел та кутів у зв'язках атом-атом-атом у найближчому оточенні атомів. Також було проведено детальний аналіз локальної атомної структури потрійних розплавів за допомогою розбиття простору ОМК-моделей на поліедри Вороного та симплекси Делоне. Зокрема, були виділені та проаналізовані політетраедричні кластери ікосаедричної симетрії, основною структурною одиницею яких є декаедр (складова ікосаедру). Декаедри формують нанометрові політетраедричні кластери, що характеризуються підвищеною щільністю атомного пакування. Формування таких кластерів має значний вплив на процеси зародкоутворення у металічних розплавах.

Встановлено, що з підвищенням температури розплавів кількість атомів, що беруть участь у формуванні політетраедричних кластерів зменшується. Наприклад, у розплаві  $Al_{70}Mn_{14}Si_{16}$  при підвищенні температури розплаву від 1040 до 1240 °С кількість атомів у цих кластерах зменшується від 9,5 до 5,2 % від загальної кількості атомів у моделі. Найбільш цікавим виявилось те, що склад кластерів, які відповідають щільному некристалічному пакуванню у досліджених розплавах характеризується підвищеним вмістом атомів Mn у порівнянні із складом розплаву. На рис.2 наведено склади політетраедричних кластерів ікосаедричної симетрії у порівнянні із складом розплавів.

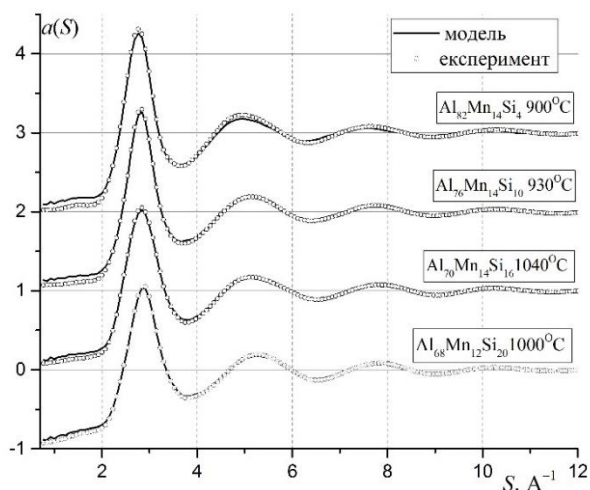


Рис.1 Експериментальні (—) та модельні (○) структурні фактори Al-Mn-Si розплавів.

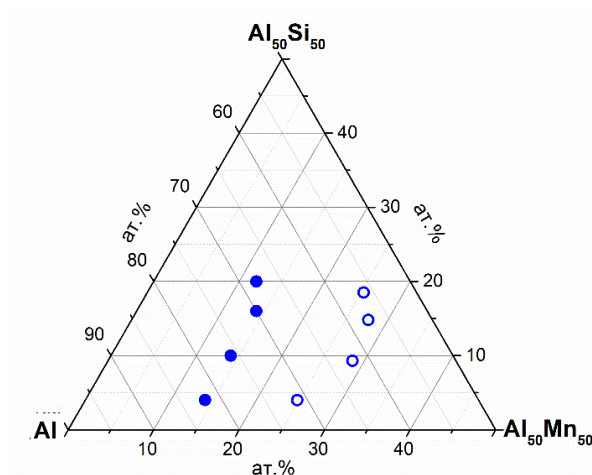


Рис.2 Склад розплавів (●) у порівнянні із складом кластерів ікосаедричної симетрії (○).

### Література:

[1] Муратов О.С., Рентгенографічне дослідження структури розплавів Al-(TM)-Si (TM - Mn, Fe, Co та Ni), дис. канд. хім. наук: 02.00.04 – фізична хімія. Київ, 2014, 212 с.

# THE MECHANISM OF MECHANICAL-TO-VIBRATIONAL ENERGY CONVERSION IN CRYSTALS OF ENERGETIC MATERIALS REVISITED

*Bondarchuk S.V.*

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy  
18031, Cherkasy, blvd. Shevchenko, 81; e-mail: [bondchem@cdu.edu.ua](mailto:bondchem@cdu.edu.ua)

It is known that mechanical energy imparted to a crystal of an energetic material can either be dissipated into heat or initiate explosive decomposition, so-called impact sensitivity phenomenon. An elegant theory was developed earlier to describe this process by means of a multi-phonon ladder-type up-pumping mechanism [1, 2]. Such mechanism can be implemented in a simple procedure, which assumes count of the phonon-vibron coupling parameter,  $\zeta$  [3]. The latter is the number of resonances ( $\leq |10| \text{ cm}^{-1}$ ) between phonon overtones ( $\leq 700 \text{ cm}^{-1}$ ) derived from phonon fundamentals ( $0\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ) and conformational vibrational fundamentals ( $200\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ ). This number of resonances is then normalized per an atom [3]. Despite a correlation between  $\zeta$  and impact sensitivity of several energetic materials was found [3], this approach has serious mistake, since normalization per an atom is wrong. Indeed, the number of resonances is proportional to the number of vibrations  $N = 3n - 6$ , where  $n$  is the number of atoms. At the same time, the ratio  $(3n - 6)/n \neq \text{const}$ . Thus, for a bigger molecule (or crystal with higher  $Z'$ ),  $\zeta$  will be overestimated in comparison with a smaller one. Another drawback is indistinguishability of resonances with high and low overtones as well as with different  $\Delta$ . It is obvious that the coupling is the strongest when  $\Delta$  is zero and vice versa. Meanwhile, the coupling, say, with seventh overtone should be weaker than with first of second one. Therefore, the above-mentioned correlation is probably a matter of pure coincidence.

In the present work, we have developed a new model which assumes normalization per a total number of resonances (overtones  $\times$  vibrational fundamentals) rather than atoms. Moreover, we have included two damping parameters  $a$  and  $b$  so that  $\zeta$  can now be expressed as:

$$\zeta = \frac{1}{ij} \sum_i \sum_j \frac{1}{x^a} \exp\left(-\frac{(xv_i - v_j)^2}{b}\right),$$

where  $i$  and  $j$  correspond to overtones and fundamentals;  $v$  is the wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ) and  $x$  is an overtone number. Varying  $a$  and  $b$ , we have obtained a good correlation of  $\zeta$  with impact sensitivity of 30 energetic materials, where the previous approach completely failed.

## References

- [1] McNesby, K. L.; Coffey, C. S. Spectroscopic Determination of Impact Sensitivities of Explosives. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101* (16), 3097–3104.
- [2] Michalchuk, A. A. L.; Trestman, M.; Rudić, S.; Portius, P.; Fincham, P. T.; Pulham, C. R.; Morrison, C. A. Predicting the reactivity of energetic materials: an ab initio multi-phonon approach. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7* (33) 19539–19553.
- [3] Bernstein, J. Ab initio study of energy transfer rates and impact sensitivities of crystalline explosives. *J. Chem. Phys.*, **2018**, *148* (8) 084502.

## GRAPHENE HYBRIDS FOR PRESSURE SENSING

*Zhuravlova A.<sup>1,2</sup>, Vitale S.<sup>1</sup>, Ciesielski A.<sup>1</sup>, Samorì P.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Université de Strasbourg, CNRS, ISIS, 8 allée Gaspard Monge, 67000 Strasbourg, France;

<sup>2</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Volodymyrska St., 64/13, Kyiv, Ukraine  
[anna.zhuravlova.chem@gmail.com](mailto:anna.zhuravlova.chem@gmail.com)

Flexible pressure sensors are foreseen as one of the main components of electronic skin for robotics as well as wearable health monitoring devices <sup>[1]</sup>. However, standard pressure sensors with bulk active materials suffer from low flexibility, high power consumption, complicated device design, and elevated cost <sup>[1]</sup>. Consequently, there is an absolute and urgent need to develop new flexible and robust technologies for pressure sensing.

Graphene-based pressure sensors are currently in the research spotlight due to the outstanding physical properties of graphene, namely high conductivity and charge carrier mobility, nanoscale flexibility, semi-transparency and light weightness <sup>[2,3]</sup>. A significant effort is devoted towards sensitivity enhancement, and to this aim, nanostructured graphene hybrids are being explored <sup>[4]</sup>. Moreover, tunability of the detection range is highly desirable to achieve wide-range pressure sensing, which would broaden the number of possible applications. The tunability can be achieved through (supra)molecular springs incorporation to a functional material – a novel approach developed in the Nanochemistry Laboratory in ISIS, Strasbourg <sup>[4,5]</sup>.

(Supra)molecular springs are actual nanoscale springs that are capable of mechanical motion in response to external stimuli <sup>[6]</sup>. These peculiar nanostructures may serve as molecular machine components as well as can be incorporated in macroscopic devices, e.g., actuators or sensors <sup>[6]</sup>. The concept can be expanded to compressible nanostructured materials with the possibility to “program” the rigidity with external stimuli. The chemical nature of such springs allows the fine-tuning and control of the extension-contraction motion, as well as the spring constant, which is associated with the intrinsic rigidity of a molecule or structure <sup>[5,6]</sup>.

In this study, we developed tunable piezoresistive pressure sensing devices based on reduced graphene oxide combined with compressible epoxy negative photoresist, serving as a (supra)molecular spring. We performed the active material synthesis, characterization, and proof-of-concept performance tests in a prototype pressure sensing device.

Overall, the concept of graphene hybrids with adaptive mechanoresponse opens new opportunities for adjustable ultrasensitive pressure sensors.

[1] Zang, Y.; Zhang, F.; Di, C.-A.; Zhu, D. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications. *Mater. Horiz.* **2015**, 2, 140-156.

[2] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Mater.* **2007**, 6 (3), 183–191.

[3] Kostarelos, K.; Novoselov, K. Graphene devices for life. *Nature Nanotech.* **2014**, 9, 744–745.

[4] Huang, C.-B. Nanomatériaux fonctionnels à faible dimensionnalité pour la détection de pression et de tension. PhD Thesis. The University of Strasbourg: Strasbourg, France, **2020**.

[5] Huang, C.-B.; Witomska, S.; Aliprandi, A.; Stoeckel, M.-A.; Bonini, M.; Ciesielski, A.; Samorì, P. Molecule-Graphene Hybrid Materials with Tunable Mechanoresponse: Highly Sensitive Pressure Sensors for Health Monitoring. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1804600.

[6] Huang, C.-B.; Ciesielski, A.; Samorì, P. Molecular springs: integration of complex dynamic architectures into functional devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 10.1002/anie.201914931.



# РОЗВІДУВАЛЬНИЙ АНАЛІЗ У ТЕРМОДИНАМІЦІ РІВНОВАГ. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ СИЛИ БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТИ У ВОДНО-ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

*Боровик А.В., Бондарев М.В.*

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна,  
61022, Харків, площа Свободи, 4; [nassty.ja@gmail.com](mailto:nassty.ja@gmail.com)

Розвідувальний метод (РАД) є першим етапом статистичного аналізу. При його проведенні дослідник проникає в саму суть даних, виявляє взаємозв'язки між ними та представляє отриману інформацію в зручному вигляді для подальшого дослідження. Без проведення РАД поглиблений аналіз даних являє собою неоптимальний перебір параметрів та регресійних рівнянь.

Основна мета нашої роботи полягала у відборі різних методів РАД для найкращого класифікування та передбачення сили бензойної кислоти в розчинниках. Для цього був підготовлений масив даних з п'яти змінних (об'єм вибірки  $n=31$ ). Залежна змінна – це значення констант дисоціації бензойної кислоти  $pK_{BzOH}$  у водно-метанольних, водно-етанольних та водно-пропан-2-ольних розчинниках. Незалежні змінні – дескриптори розчинників ( $1/\epsilon$ ,  $E_T$ ,  $B_{KT}$ ,  $\delta^2$ ). Аналіз був проведений в програмах SPSS STATISTICS 26 та STATISTICA 10.

Для спостереження статистичної значущості та взаємозв'язку обраних змінних було використано факторний та компонентний методи аналізу. В результаті виявлено два латентних (прихованих) фактори. По фактору 1 найбільшими навантаженнями будуть дескриптори розчинників  $1/\epsilon$  (0.810),  $E_T$  (-0.941) та  $B_{KT}$  (0.865); по фактору 2 –  $\delta^2$  (-0.928) та  $pK_{BzOH}$  (0.834). Отже, взаємозв'язок вихідних даних описується двома латентними факторами.

Класифікація була виконана методом кластерного ієрархічного аналізу. На евклідовій відстані 5 виділяються три кластера сили кислоти: кластер 1 – помірно слабка ( $pK$  4.202-5.912) відповідає розчинам із великим вмістом води; кластер 2 – слабка кислота ( $pK$  6.212-7.636); кластер 3 – дуже слабка ( $pK$  8.123-10.007), відповідає розчинникам з великим вмістом органічного компоненту та чистим неводним розчинником.

За допомогою дискримінантного та канонічного аналізу було визначено функції, які найкращим чином розділяють три виділені групи констант дисоціації, а також побудована діаграма розсіювання  $pK_{BzOH}$  (рис. 1). Як помітно, обидві дискримінантні функції однаковим чином розділяють константи дисоціації бензойної кислоти.

За допомогою дерева класифікації (рис. 2) можемо передбачити силу кислоти за двома параметрами розчинника – діелектричної проникності та параметра Камлета-Тафта. При значенні  $1/\epsilon \leq 1.7505$  константи (12) належать кластеру 1. Далі, якщо  $B_{KT} \leq 0.755$ , константи (13) належать кластеру 2. Решта констант (6) належать до кластеру 3.

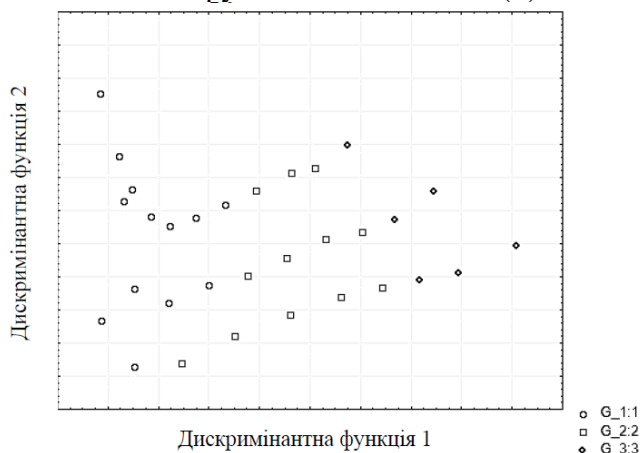


Рис. 1. Діаграма розсіювання  $pK_{BzOH}$ .

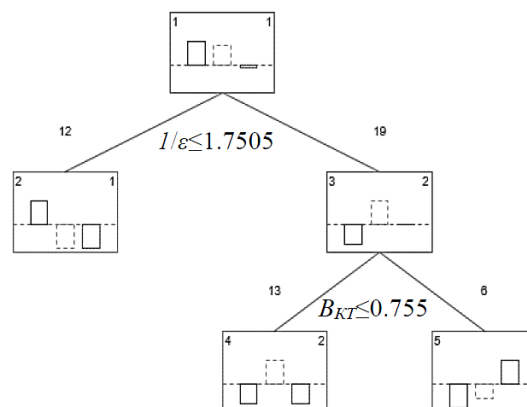


Рис. 2. Дерево класифікації за значеннями  $1/\epsilon$  та  $B_{KT}$ .

## КОМПОЗИТИ $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ -ПВДФ: ОПТИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

*Бібік Ю.С.<sup>1</sup>, Сальмон Л.<sup>2</sup>, Мольнар Г.<sup>2</sup>, Буссексу А.<sup>2</sup>, Лампека Р.Д.<sup>1</sup>,  
Фрицький І.О.<sup>1</sup>, Гуральський І.О.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup> LCC, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INP) 31400, France, Toulouse,  
Route de Narbonne, 20; [yurii.bibik@univ.kiev.ua](mailto:yurii.bibik@univ.kiev.ua)

Синтез та дослідження полімерних композитів зі спіновим переходом як функціональних матеріалів є актуальним науковим напрямком останніх років. Унаслідок спінового переходу, який відбувається через зміну температури, зовнішнього тиску, світлового опромінення, магнітного поля або гостьового ефекту, різко змінюються всі властивості речовини, у тому числі і механічні.<sup>1</sup> Найбільшу перспективу такі матеріали мають для створення «молекулярних машин».<sup>2</sup>

Нами було досліджено оптичні та механічні властивості композитних плівок на основі комплексу зі спіновим переходом  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$  (pz = піразин) та полівініліденфториду (ПВДФ) з різним вмістом активного комплексу. Методом оптичної мікроскопії було вивчено спіновий перехід у даних композитах. Методом термомеханічного аналізу було зафіксовано внесок спінового переходу у зміну пружності композитів (Рис. 1). Було запропоновано модель, яка описує термомеханічну поведінку полімерних композитів зі спіновим переходом з урахуванням вмісту комплексу та термічного розширення композиту. Базуючись на отриманих експериментальних даних зроблено висновок, що стрибкоподібна зміна механічних властивостей композиту при спіновому переході зумовлена розширенням комплексу, яке супроводжує цей перехід.

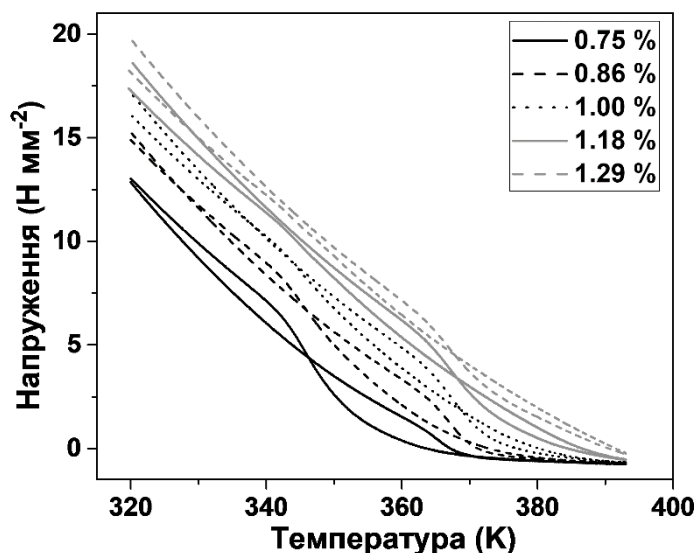


Рис. 1. Температурна залежність механічного напруження в композитах  $[\text{Fe}(\text{pz})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ -ПВДФ при різних деформаціях

- [1] Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. Spin State Switching in Iron Coordination Compounds. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342–391.
- [2] Shepherd, H. J.; Gural'skiy, I. A.; Quintero, C. M.; Tricard, S.; Salmon, L.; Molnár, G.; Bousseksou, A. Molecular Actuators Driven by Cooperative Spin-State Switching. *Nat. Commun.* **2013**, 4 (1), 2607.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Ni-Fe-O ТА Co-Fe-O СИСТЕМ, НАНЕСЕНИХ НА ЗМІШАНІ ДВО- ТА ТРИКОМПОНЕНТНІ ОКСИДНІ НОСІЇ

*Чорна К.Ю., Гайдай С.В., Дяченко А.Г., Іщенко О.В.,  
Яцимирський А.В., Захарова Т.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [kateryna532@gmail.com](mailto:katernyna532@gmail.com)

Композиційні матеріали, що містять індивідуальні чи змішані оксиди металів, завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям широко застосовуються в якості сорбентів, наповнювачів та каталізаторів. Для деяких каталітичних реакцій, як наприклад, гідрогенування CO<sub>2</sub> до метану, одержання наноксидних композитів з рівномірним розподілом активної металоксидної фази на поверхні інертного носія є важливим етапом на шляху синтезу ефективного металічного каталізатора. Закріплені на поверхні носія гостьові оксиди в процесі подальшої обробки утворюють активні каталітичні центри.

В роботі були досліджені фізико-хімічні властивості оксидних наноконкомпозитів, де активна маса Ni-Fe-O чи Co-Fe-O нанесена на поверхню носіїв. Для отримання таких наноконкомпозитів в якості носія використовували змішані пірогенні оксиди SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (алюмокремнезем марки SA-96) та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (алюмотитанокремнезем марки AST-1). Нанесення металоксидної фази на поверхню носія проводили методом сольвато-стимульованого модифікування із використанням розчинів солей відповідних металів з подальшими процесами висушування та прожарювання. Для дослідження властивостей були застосовані методи рентгенофазового аналізу, адсорбції азоту та скануючої електронної мікроскопії.

В таблиці наведені текстурні характеристики досліджуваних наноконкомпозитів.

**Таблиця 1. Текстурні характеристики вихідних носіїв та нанесених Ni-Fe-O та Co-Fe-O систем**

| Зразок | S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г | S <sub>мікро</sub> , м <sup>2</sup> /г | S <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /г | S <sub>макро</sub> , м <sup>2</sup> /г | V <sub>мікро</sub> , см <sup>3</sup> /г | V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г | V <sub>макро</sub> , см <sup>3</sup> /г | V <sub>п.</sub> , см <sup>3</sup> /г | R <sub>п.</sub> , нм |
|--------|--------------------------------------|--|---------------------------------------|--|---|--|---|--------------------------------------|----------------------|
| SA96   | 65.4                                 | 21.0                                   | 41.8                                  | 2.6                                    | 0.01                                    | 0.09                                   | 0.05                                    | 0.154                                | 21.7                 |
| Ni-Fe- | 61.8                                 | 15.5                                   | 46.0                                  | 0.4                                    | 0.01                                    | 0.38                                   | 0.01                                    | 0.393                                | 13.4                 |
| Co-Fe- | 48.3                                 | 14.8                                   | 31.0                                  | 2.5                                    | 0.01                                    | 0.28                                   | 0.04                                    | 0.327                                | 17.2                 |
| AST1   | 91.4                                 | 25.6                                   | 61.5                                  | 4.3                                    | 0.01                                    | 0.14                                   | 0.08                                    | 0.227                                | 22.5                 |
| Ni-Fe- | 119.0                                | 23.6                                   | 90.8                                  | 4.5                                    | 0.01                                    | 0.29                                   | 0.09                                    | 0.393                                | 16.7                 |
| Co-Fe- | 82.2                                 | 13.7                                   | 63.3                                  | 5.2                                    | 0.01                                    | 0.27                                   | 0.09                                    | 0.364                                | 19.5                 |

Як відомо на ефективність каталізаторів значний вплив мають такі структурні характеристики як питома поверхня (S<sub>пит</sub>, м<sup>2</sup>/г), діаметр частинок (d, нм), ефективний радіус пор (R<sub>еф</sub>, нм). Нанесення Ni-Fe та Co-Fe активних мас на носій суттєво не впливає на питому площу поверхні, проте має вплив на мезопористість, збільшуючи об'єм мезопор в 2-3 рази. При цьому ефективний радіус пор для оксидних наноконкомпозитів зменшується у порівнянні з вихідними носіями, що може свідчити про більш щільну структуру поверхні нанесених оксидних систем. Ці розрахунки наочно підтверджують зображення, одержані методом скануючої електронної мікроскопії. Мікрофотографії демонструють, що розмір первинних зерен металоксидних наноконкомпозитів становить 30-50 нм і суттєво не відрізняється від носія.

## ПРОСТИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ $pK_a$ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ІНДИКАТОРА ЗА ДОПОМОГОЮ СМАРТФОНУ

*Данилюк Н.В., Татарчук Т.Р.*

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; [danyliuk.nazariy@gmail.com](mailto:danyliuk.nazariy@gmail.com)

Загальновідомим методом в лабораторних курсах аналітичної та фізичної хімії є спектрофотометричне визначення константи кислотності ( $pK_a$ ) кислотного-основного індикатора. Проте для більшості студентів важко виконувати процедури протягом тригодинного лабораторного періоду. Натомість в даній роботі, ми пропонуємо використання простого методу за допомогою смартфона.

Наприкладі бромкрезолового зеленого, кислотна форма індикатора має жовтий колір, з відповідним  $\lambda_{max}$  на певній довжині хвилі, а основна форма має синій колір, з відповідним  $\lambda_{max}$  на іншій довжині хвилі. Якщо довжина оптичного шляху підтримується незмінною, і всі розчини містять однакову концентрацію, кислотно-лужне співвідношення при  $\lambda_{max}$  будь-якої кислотно-основної форми визначається за наступним рівнянням:

$$\frac{[HIn]}{[In]} = \frac{A - A_{In^-}}{A_{HIn} - A} \quad (1)$$

де  $A$  – оптична густина розчину, що містить певну концентрацію кислотно-основної суміші,  $A_{In^-}$  – оптична густина основної форми при тій же концентрації, а  $A_{HIn}$  – оптична густина кислотної форми при тій же концентрації. Підставивши вираз  $HIn - In$  в рівняння 1, отримаємо:

$$pK_a = pH + \log_{10} \frac{A - A_{In^-}}{A_{HIn} - A} \quad (2)$$

$$pH = pK_a - \log_{10} \frac{A - A_{In^-}}{A_{HIn} - A} \quad (3)$$

В даній роботі, об'єктом визначення є колір буферних розчинів, для отримання інформації про колір користуються різними системами кольорного простору RGB, HSV, C<sub>ia</sub> Lab, проте, найчастіше використовують систему (RGB) червоний-зелений-синій кольори компоненти. Отримані дані про кольори є основою для кількісного аналізу. На сьогодні є декілька методів інтерпретації результатів, які дозволяють обробляти значення RGB, проте ми пропонуємо використання формул, які представлені у [1].

Значення  $pK_a$  може бути визначена одним із двох еквівалентних методів - алгебраїчним або графічним методом. В алгебраїчному методі набори значень pH та оптичної густини в даному випадку розраховані значення  $R'$  підставляються в рівняння 3, і  $pK_a$  обчислюється для кожного розчину з різним pH. Значення  $pK_a$  - це середнє значення обчислених  $pK_a$ . Або графічний метод (Рис.1.) полягає у побудові графіку залежності  $\log_{10}[(R' - R'_{In^-}) / (R'_{HIn} - R')]$  від pH розчину, і  $pK_a$  отримується з перетину вісі осі x. Притому, що нахил прямої повинен мати від'ємне значення.

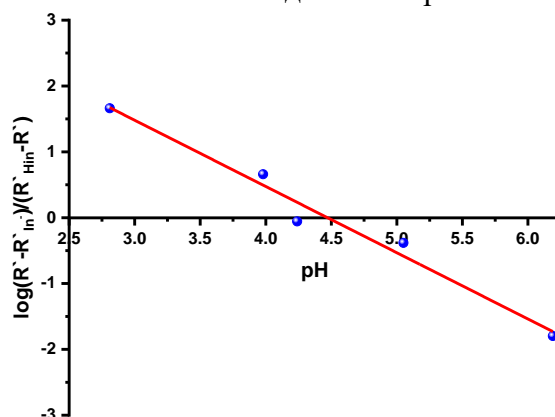


Рис.1. Демонстрація графічного методу визначення  $pK_a$  кислотного-основного індикатора

### Література:

[1] Danyliuk N.V., Tatarchuk T.R., Shyichuk A.V. Estimation of photocatalytic degradation rate using smartphone based analysis. Physics and Chemistry of Solid State, **2020**, 21 (4), 727-736.

## RESEARCH PROCESS OF CHEMICAL ETCHING OF Cu98Be ALLOY IN VARIOUS ELECTROLYTES

*Egorova L.*

Kharkiv National Automobile and Highway University  
61002, Yaroslava Mudrogo st.25, Kharkiv ,Ukraine; [lilyaegorova@ukr.net](mailto:lilyaegorova@ukr.net)

Process of chemical dissolution of beryllium bronze in various electrolytes was studied. On the base of our first investigations of determination of the ionization rate of Cu98Be alloy in various electrolytes, the solution of FeCl<sub>3</sub> was chosen as a basic component of etching solution. The series of five composition of etching solutions which provide high etching rate and uniform dissolution of beryllium bronze components was selected.

As the components of Cu98Be alloy dissolutions the composition of the etching solution and the rate of dissolution of the alloy components was changes. Therefore, it is very important to check the stability of the etching process of beryllium bronze.

In this regard, the change in the rate of dissolution of the alloy Cu98Be over time was investigated, and  $v - \tau$  - curved lines were constructed (Fig.1).

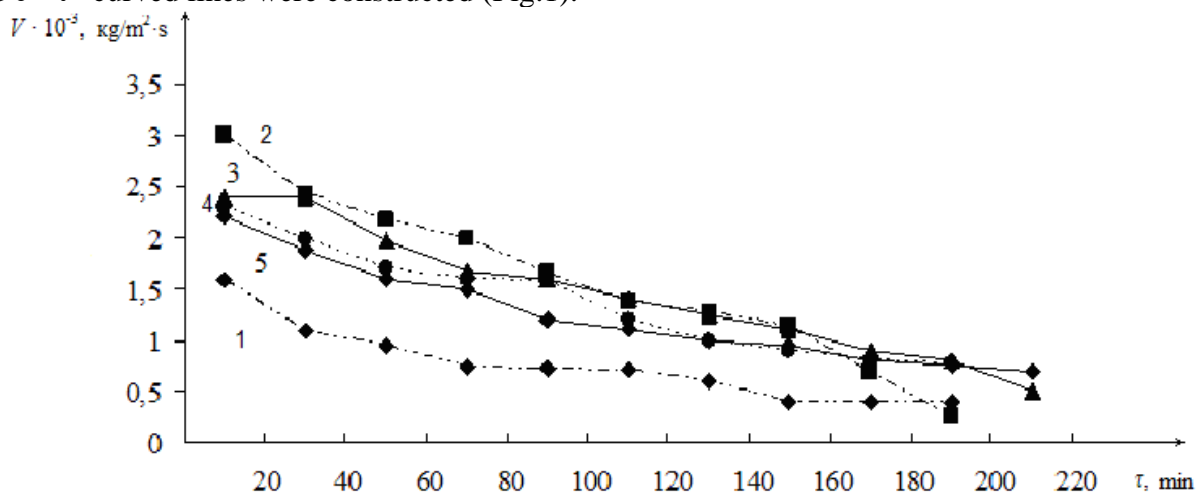


Fig.1 – Change in the etching rate of the alloy Cu98Be over time. In composition solutions mol/l: 1–0,5M FeCl<sub>3</sub>, 2–1,0M FeCl<sub>3</sub>, 3–0,5M FeCl<sub>3</sub> + 0,5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,5M HCl, 4–0,5M FeCl<sub>3</sub> + 0,5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5–0,5M FeCl<sub>3</sub> + 0,5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

According to the experimental data fig.1, the quantitative indices of etching were calculated and the composition of the solutions, which provide a high speed was proposed (curves 2 and 3, fig. 1). Compositions of the solutions, which supply high rated and equable etching of Cu98Be alloy: 1) 0,5 M FeCl<sub>3</sub>; 2) 0,5M FeCl<sub>3</sub> + 0,5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 0,25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3) 0,5M FeCl<sub>3</sub> + 0,5M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 0,5M HCl. Taking into account factors of simplicity and cheapness of the composition at high indexes of etching rate and uniform of dissolution of the both components of beryllium bronze Cu98Be as an optimal we proposed the composition - 0,5 M FeCl<sub>3</sub>.

The mineralogical composition of low-soluble compounds in exhausted etching solutions was determined by X-ray-phase analysis.

The process of chemical ionization of Cu98Be alloy in solutions of various composition based on FeCl<sub>3</sub> was studied. The optimal compositions of etching solutions, whit provide high-quality etching of beryllium bronze according to several criteria – high process speed, uniform dissolution of alloy components, high capacity for both components of beryllium bronze was proposed. The obtained results are of great importance in practical use because they allow selecting the composition of the etching solution, which in turn helps to optimize the technological etching process.



# STATE OF SINGLE-WALLED OXIDIZED CARBON NANOTUBES IN WATER-ORGANIC DISPERSIONS

*Haidar V.I.<sup>1</sup>, Laguta A.N.<sup>1</sup>, Kovalenko S.M.<sup>1</sup>, Bunyatyan N.D.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> V. N. Karazin Kharkov National University, 4 Svoboda sq., Kharkov, 61022, Ukraine

<sup>2</sup> Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education

I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, 8 Trubeckaya,

Moscow, 119991, Russia; [laguta@karazin.ua](mailto:laguta@karazin.ua)

This study was devoted to the state of single-walled oxidized carbon nanotubes, SWCNT, in water-organic dispersions. Ethanol, acetonitrile, and dimethyl sulfoxide were used as the organic components of the binary water–organic solvent. According to the information from the vendor, SWCNT (NanoLab, Inc.) contained 2 to 7 mass % carboxyl groups.

The hydrodynamic size of colloidal particles was estimated using dynamic light scattering using a Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument apparatus. Figure 1 reflects the size distribution of SWCNT solution in water, 90 vol% ethanol, 90 vol% acetonitrile, and 95 vol% dimethyl sulfoxide. The hydrodynamic size of the equivalent sphere of colloidal particles,  $Z\text{-ave}$ , does not depend on the fraction of the organic co-solvent and is within the range 160–170 nm.

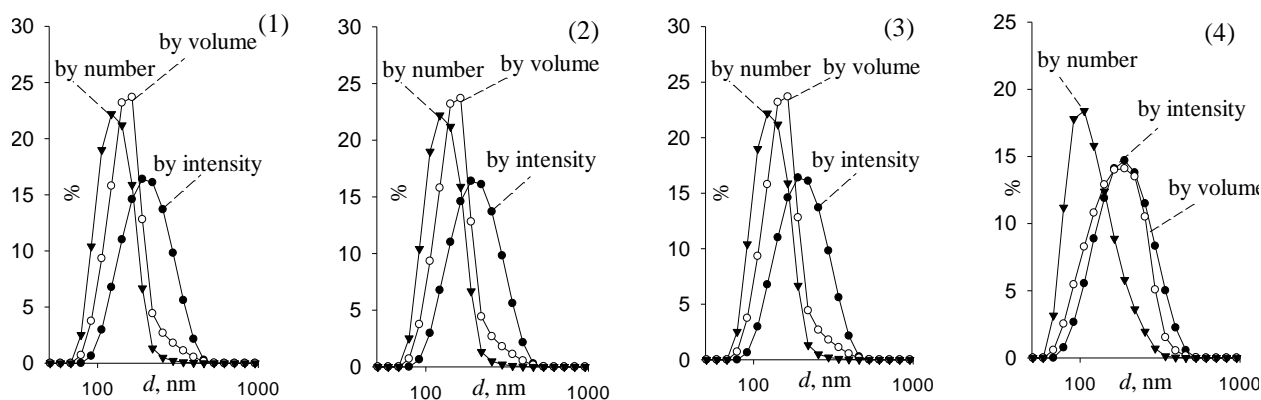


Fig. 1 Size distribution of SWCNT solution in water (1), 90 vol% ethanol (2), 90 vol% acetonitrile (3), and 95 vol% dimethyl sulfoxide (4).

The zeta-potential of the colloid species was estimated using laser Doppler velocimetry. An increase in the content of the organic co-solvent has no effect on the zeta-potential in the case of dimethyl sulfoxide, and slightly reduces the zeta-potential value in the case of ethanol and acetonitrile.

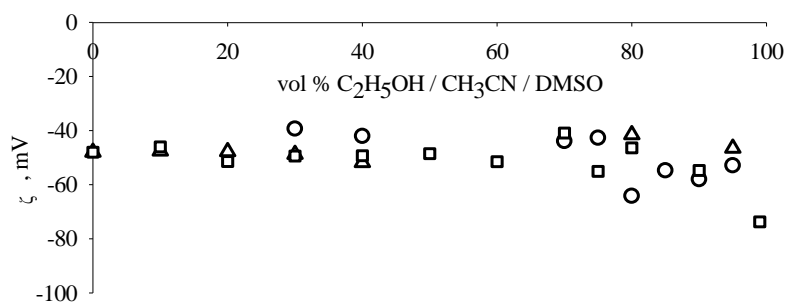


Fig. 2 Dependence of zeta potential on the volume fraction of ethanol (circle), dimethyl sulfoxide (triangle) and acetonitrile (square) in the water-organic binary solvents

The critical coagulation concentrations, CCC, decrease with an increase in content of the organic solvent. However, the effect is pronounced in 80 vol % ethanol and acetonitrile, where the CCC(NaCl) value decreases by ~70 times, while in 95 vol% dimethyl sulfoxide the decrease is only ~2-fold. The situation is similar for coagulation caused by double-charged inorganic cations.



## НЕЙРОМЕРЕЖЕВЕ МОДЕЛЮВАННЯ. ДИСОЦІАЦІЯ ОЦТОВОЇ ТА БЕНЗОЙНОЇ КИСЛОТ УВОДНО-ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

*Гринько В.І., Бондарев М.В.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
61022, Харків, площа Свободи, 4; [vladagrinko21@gmail.com](mailto:vladagrinko21@gmail.com)

За останні декілька років істотно виріс інтерес до нейронних мереж. Вони допомагають вирішити задачі прогнозування, класифікації або управління, адже можуть застосовуватись практично в будь-якій ситуації, коли є зв'язок між змінними-предикторами і прогнозованими змінними, навіть якщо цей зв'язок має складну природу і його важко виразити в звичайних термінах кореляцій. Нейромережеве моделювання може використовуватись незалежно або слугувати доповненням до традиційних методів аналізу даних.

Метою роботи була побудова нейромережевих моделей для вивчення впливу властивостей водно-органічних розчинників на силу оцтової та бензойної кислот. Актуальність теми обумовлена тим, що нейронні мережі, навчені моделювати силу електролітів по властивостям дескрипторів деякого набору розчинників, можуть бути легко перенавчені для аналізу даних для інших розчинників. В роботі реалізовані дві задачі нейромережевого прогнозування: апроксимація (регресія) констант дисоціації і класифікація сили оцтової і бензойної кислот по властивостям водно-спиртових розчинників.

При апроксимації констант дисоціації за вхідні дані було використано властивості водно-спиртових розчинників ( $1/\epsilon$ ,  $E_T$ ,  $\delta^2$ ,  $B_{KT}$ ), у якості вихідних даних –  $pK_{HAc}$ ,  $pK_{HBz}$ . В роботі були проаналізовані нейронні мережі двох типів: радіальна базисна функція (*RBF*) та трьохшаровий перцептрон (*MLP*). Найкращу продуктивність мав *MLP 4-8-2*, якому надано перевагу для подальшого застосування в прогностичних цілях.

Таблиця - Статистичні показники навченої нейронної мережі *MLP 4-8-2*

| Показник                     | Навчальна<br>вибірка |            | Контрольна<br>вибірка |            | Тестова<br>вибірка |            |
|------------------------------|----------------------|------------|-----------------------|------------|--------------------|------------|
|                              | $pK_{HAc}$           | $pK_{HBz}$ | $pK_{HAc}$            | $pK_{HBz}$ | $pK_{HAc}$         | $pK_{HBz}$ |
| Середнє абсолютної похибки   | 0,0027               | 0,0032     | 0,0026                | 0,0062     | 0,0113             | 0,0175     |
| Середня квадратична похибка  | 0,00053              | 0,00062    | 0,00034               | 0,00176    | 0,00927            | 0,01753    |
| Коефіцієнт кореляції Пірсона | 0,99984              | 0,99985    | 0,99996               | 0,99997    | 0,99577            | 0,98851    |

При класифікації в якості категоріальної цільової було обрано класи кислот, визначені в ході кластерного аналізу, а в якості неперервних вхідних – характеристики водно-спиртових розчинників. В ході роботи були досліджені лише трьохшарові перцептрони. Найперспективнішою мережею обраний перцептрон *MLP 4-9-3*, який характеризується найкращою продуктивністю ( правильно класифіковано 94% значень).

Результати нейромережевого аналізу для оцтової та бензойної кислот дозволяють зробити висновок про перспективність використання нейромережевої моделі для вивчення взаємозв'язку між силою кислот і властивостями водно-органічних розчинників, а також для класифікації сили кислот.

# ФЛУОРЕСЦЕНТНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ БАРВНИКОМ *орто*-РОРОР В АЦЕТОНІТРИЛІ: СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА DFT РОЗРАХУНКИ

Гурова Ю.О.<sup>1</sup>, Ходжасєва Р.С.<sup>1</sup>, Дорошенко А.О.<sup>1</sup>,  
Рошаль О.Д.<sup>1</sup>, Кириченко О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, Україна;  
[yuliagurova8@gmail.com](mailto:yuliagurova8@gmail.com)

Органічні флуорофори, що містять оксазольний та тіазольний фрагменти, виявляють перспективні особливості флуоресцентного зондування катіонів металів у розчині [1]. З цією метою нами досліджено УФ-спектри поглинання та флуоресценції 1,2-біс-(5-фенілоксазоліл-2)-бензолу (*орто*-РОРОР, рис. 1) під час його комплексоутворення з іонами лужноземельних металів ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , та  $Ba^{2+}$ ) в розчині ацетонітрилу. Виявлено, що утворення координаційних комплексів *о*-РОРОР з іонами  $Sr^{2+}$  та  $Ba^{2+}$  призводить до батохромного зсуву його смуги випромінювання від 430 нм до 515 нм, що також супроводжується збільшенням інтенсивності флуоресценції. Та навпаки, утворення комплексу між *о*-РОРОР та іоном  $Mg^{2+}$  виявляє лише незначні зміни у спектрі флуоресценції (рис. 1).

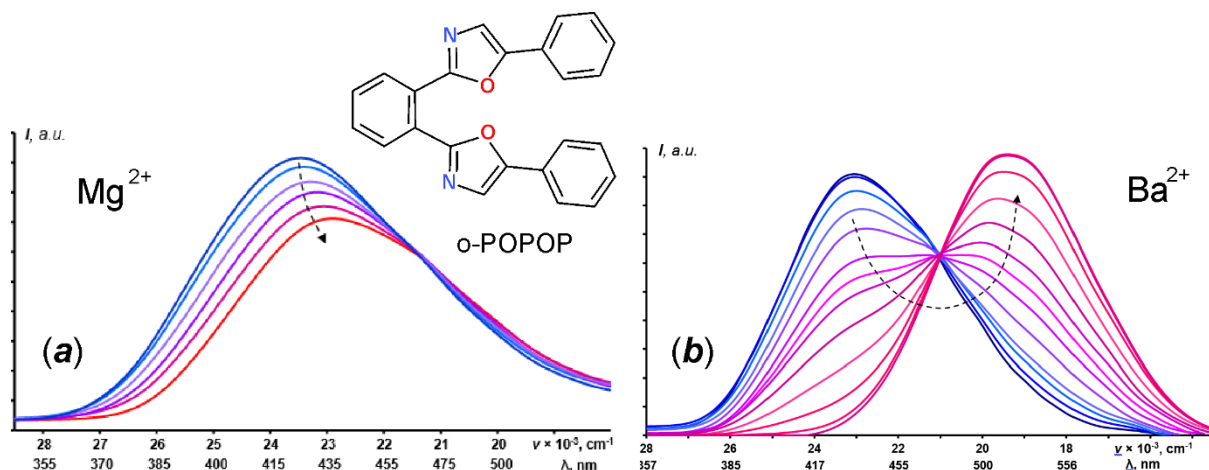


Рисунок 1. Зміни у спектрах флуоресценції *о*-РОРОР при додаванні іона  $Mg^{2+}$  (а) та  $Ba^{2+}$  (б) до розчину у ацетонітрилі.

Для інтерпретації результатів спектроскопічного титрування *о*-РОРОР іонами металів використовувалися квантово-хімічні розрахунки методом теорії функціоналу електронної щільності (density functional theory, DFT) та часо-залежними DFT (TD-DFT). Оптимізацію геометрії основного стану комплексів *о*-РОРОР: $Me^{2+}$  проводили в базисі M06-2X/cc-pVDZ. Проаналізовано структуру основного та збудженого станів різних комплексів з точки зору впливу утворення комплексу на конформацію *о*-РОРОР. Обговорено розрахункові спектри комплексів TD-DFT та їх кореляцію з експериментальними результатами з точки зору зміни радіусу катіону в ряду лужноземельних металів.

[1] Iiashenko, R.Y.; Borodin, O.O.; Doroshenko, A.O. *Kharkov University Bulletin. Chemical Series*. **2011**, *43*, 47-58.

## ПОВІЛЬНИЙ СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД У МОНОКРИСТАЛАХ ЦІАНОМЕТАЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ

*Гіюк В.М.<sup>1,2</sup>, Рідьєр К.<sup>3</sup>, Мольнар Г.<sup>3</sup>, Ніколацці В.<sup>3</sup>, Буссексу А.<sup>3</sup>,  
Фрицький І.О.<sup>1</sup>, Гуральський І.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; volodymyr.hiiuk@univ.kiev.ua

<sup>2</sup> Національний університет «Києво-Могилянська академія», 04070, Київ,  
вул. Сковороди, 2; [v.hiyuk@ukma.edu.ua](mailto:v.hiyuk@ukma.edu.ua)

<sup>3</sup> LCC, CNRS & Université de Toulouse (UPS, INP) 31400, France, Toulouse,  
Route de Narbonne, 205

Ферумвмісні комплекси зі спіновим переходом (СП) є одним з найбільш відомих типів матеріалів-перемикачів, що здатні оборотно переходити між парамагнітним високоспіновим (ВС) та діамагнітним низькоспіновим (НС) станами під впливом зовнішніх факторів, провокуючи бістабільність різноманітних властивостей матеріалу (магнітних, оптичних, механічних тощо). Ціанометальному комплексу  $[\text{Fe}(\text{1,6-naphthy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$  (1,6-naphthy = 1,6-нафтиридин), що є яскравим представником даного класу сполук, властивий різкий СП за практично важливих температур (290-300 К) з широким термічним гістерезисом [1].

За допомогою оптичної мікроскопії нами було досліджено процес зародження та динаміку росту фази при СП (рис.1) в високодефектних монокристалах даного комплексу. Оптичні вимірювання показали значні кінетичні ефекти перебігу термічно індукованого СП, а саме надзвичайно низькі швидкості перемикання спінового стану та поширення границі поділу фаз (до  $3 \text{ nm s}^{-1}$ ). Ми припускаємо, що причиною такої поведінки є наявність численних мікроструктурних дефектів у монокристалах, що є невід'ємною характеристикою даного функціонального матеріалу [2].

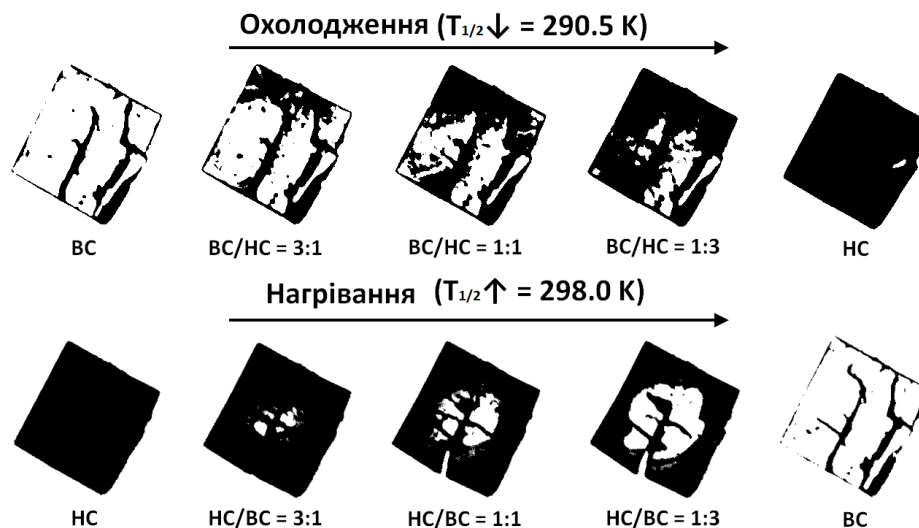


Рис. 1. Поширення границі поділу фаз при СП.

[1] Hiiuk, V. M.; Shova, S.; Rotaru, A.; Ksenofontov, V.; Fritsky, I. O.; Gural'skiy, I. A. Room Temperature Hysteretic Spin Crossover in a New Cyanoheterometallic Framework. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (23), 3359–3362.

[2] Hiiuk, V. M.; Ridier, K.; Gural'skiy, I. A.; Golub, A. A.; Fritsky, I. O.; Molnár, G.; Nicolazzi, W.; Bousseksou A. Influence of the ultra-slow nucleation and growth dynamics on the room-temperature hysteresis of spin-crossover single crystals. *Chem. Phys. Lett.* **2021**, 770, 138442.

## КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД АЛІФАТИЧНИХ ПЕРОКСИКИСЛОТ В ОРГАНІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

*Качмарик В.В., Хамар О.О., Дутка В.С., Ковальський Я.П.*

Львівський національний університет імені Івана Франка

79005, Львів, вул. Кирила та Мефодія 6,

[vitaliy.kachmaryk@lnu.edu.ua](mailto:vitaliy.kachmaryk@lnu.edu.ua)

Органічні пероксикислоти (ПК) – ефективні окиснювальні агенти в багатьох процесах. Реакції за участю ПК проходять гладко, при цьому продукти реакції окиснення можна легко розділити. Одним з недоліків ПК є невисока стабільність, оскільки і в чистому вигляді, і у розчині вони розкладаються, при чому по багатьох механізмах одночасно. У лужному середовищі за наявності води перебігає гідроліз ПК, який приводить до утворення вихідної карбонової кислоти та пероксиду водню. З деякими розчинниками ПК можуть активно взаємодіяти, окиснюючи їх.

Ефективними каталізаторами розкладу ПК можуть бути йони металів змінного ступеня окиснення ( $Me^{+n}$ ). В нашій роботі наведено вплив різних йонів металів на стійкість розчинів ПК. В більшості дослідів використовували пероксидеканову кислоту (ПДК), оскільки ця речовина не володіє здатністю до вибуху і дуже легко очищується. Зразки нижчих ПК, наприклад, пероксиоцтова, пероксипропіонова, здатні неконтрольовано розкладатися. Реакція каталітичного розкладу ПК добре описується кінетичним рівнянням реакції першого порядку. На початкових стадіях процесу були визначені ефективні константи каталітичного розкладу ( $k$ ) ПК. На чисельні значення  $k$  суттєвий вплив чинить як природа йону металу змінного ступеня окиснення, так і розчинник, в якому перебігає процес. За температурною залежністю величин  $k$  були розраховані сумарні енергії активації ( $E_a$ ) процесу каталітичного розкладу в оцтовій кислоті, які лежать у межах 45,9 – 88,0 кДж/моль і близькі до величин, що наводяться в літературі.

Механізм реакції каталітичного розкладу включає стадію швидкого формування проміжної сполуки  $[ПК-Me^{+n}]$ . Цю стадію можна охарактеризувати константою рівноваги процесу. В ході другої стадії проміжна сполука розкладається на продукти реакції, при цьому йони металів каталізатора вивільняються і знову можуть вступати в реакцію каталітичного розкладу. Розчинник, який застосовується при проведенні процесу, впливає як на першу, так і на другу стадії. В ході реакції каталітичного розкладу йон металу каталізатора може змінювати свій ступінь окиснення. Механізм розкладу ПК різними валентними формами каталізатора можна описати відомою схемою Габера–Вайса. Різні валентні форми йонів металу каталізатора активні в реакції розкладу ПК. Каталітична активність досліджуваних йонів металів змінного ступеня окиснення зменшується в ряду  $Mn^{+2} > Co^{+2} > Ce^{+3} > Cr^{+3} > Fe^{+3} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$ .

Введення в реакційну суміш комплексантів, які здатні утворювати міцні комплекси з йонами металів каталізаторів, сильно гальмують швидкість каталітичного розкладу ПК. Як стабілізатори органічних розчинів ПК були застосовані такі комплексанти як:  $\alpha$ -піколінова кислота, 8-оксихінолін, трилон-Б. Стабілізуюча дія вказаних комплексантів різна і залежить від природи органічного розчинника.

## ВПЛИВ ФОРМИ АГЛОМЕРАТИВ ПОРОШКУ СРІБЛА НА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ

*Королянчук Д.Г., Коломієць О.В., Овчаренко В.І.*

ДВНЗ «Український держаний хіміко-технологічний університет»

49000, Дніпро, пр. Гагаріна 8; [markiz.kotik99@gmail.com](mailto:markiz.kotik99@gmail.com)

Синтез і дослідження нанопорошків срібла становить інтерес як для фундаментальної науки, яка вивчає принципи формування і стійкості наносистем так і для прикладної. Порошки срібла використовуються в медицині, електриці, електроніці, у виробництві багатошарових керамічних конденсаторів, для виготовлення струмопровідних клеїв

Метою даної роботи є визначення впливу форми агломератів порошку срібла на швидкість відновлення металу і ступінь вилучення корисного матеріалу з вихідної сировини.

Порошок срібла отримали трьома способами: осадження хлориду срібла з розчину нітрату срібла водорозчинним хлоридом при температурі 20- 50°C і рН 1-5, декантацію розчину, обробку суспензії розчином гідроксиду лужного металу з концентрацією в реакційному середовищі 12-200г/дм<sup>3</sup>, відновлення срібла з суспензії формаліном при температурі 40-90°C протягом 10-60 хвилин, промивку послідовно гарячою деіонізованою водою, розчином аміаку, холодною деіонізованою водою, фільтрацію і сушку осаду порошку срібла при температурі 70-120°C; відновлення галогені дів срібла формаліном у лужному середовищі з подальшою промивкою гарячою водою, 2%-ним розчином сульфатної кислоти, 2%-ним розчином аміаку і гарячою водою до негативної реакції на іон хлора. Промитий метал висушували при 40-50°C; осадження хлориду срібла з розчину нітрату срібла водорозчинним хлоридом при температурі 20- 50°C і рН 1-5, декантацію розчину обробку суспензії свіжоосадженого хлориду срібла проводили розчином хлориду калію до концентрації в реакційному середовищі 50-60г/дм<sup>3</sup> та розчином гідроксиду амонію до концентрації в реакційному середовищі 8-10г/дм<sup>3</sup>.

Дослідження форми і розміру порошків срібла проводили методом растрової мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И в режимі отримання зображення у вторинних електронах; прискорювальна напруга 25 кВ, струм гармати - 95 мА.

Аналіз отриманих даних електронно-мікроскопічних досліджень показав, що агломерати порошку срібла, сформовані сферичними частинками, мають порожнини (завдяки відповідній конфігурації), на відміну від агломератів, утворених лускатими або пластинчастими частками. В утворені частинками-сферами простору може полегшено проникати хімічний розчин. Це збільшує площу взаємодії порошку з лугом (або кислотою), через що підвищується швидкість відновлення металу, а також ступінь вилучення корисного матеріалу з вихідної сировини.

Ці два показники (швидкість відновлення металу і ступінь вилучення) вище у порошку, отриманого методом 1 і нижче у порошку, отриманого методом 2. Проміжні значення показників відповідають порошку, отриманому методом 3, так як в його складі присутні і сферичні частинки, і пластинчасті.



## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НЕПОРИСТИХ ПЛІВОК N/TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub>, N/Fe/TiO<sub>2</sub>

*Крамар А.С.<sup>1</sup>, Малишева М.Л.<sup>1</sup>, Смірнова Н.П.<sup>2</sup>, Лагута І.В.<sup>2</sup>, Ліннік О.П.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [kramarnastya@outlook.com](mailto:kramarnastya@outlook.com)

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України  
03164 Київ, вул. Генерала Наумова 17; [okslinnik@yahoo.co.uk](mailto:okslinnik@yahoo.co.uk)

Створення матеріалів, спрямованих на зменшення негативних чинників впливу антропогенної діяльності на довкілля, є актуальною задачею сьогодення. Фотокаталітичні перетворення на поверхні модифікованих нанокристалічних TiO<sub>2</sub> плівок, синтезованих золь-гель методом, а саме їх безпечність для довкілля, хімічна та біологічна інертність і фотокорозійна стійкість, повністю відповідають екологічним вимогам до використання таких матеріалів. Золь-гель методика одержання плівкових фотокаталізаторів, дозволяє створити матеріали з низькою собівартістю, що забезпечується мінімальною кількістю використаних реагентів і відсутністю багатостадійності. Синтез модифікованого йонами заліза та/або азотом TiO<sub>2</sub> був проведений для визначення впливу модифікаторів на оптичні та структурні характеристики напівпровідника. Були синтезовані плівки N/TiO<sub>2</sub> з різним вмістом сечовини як джерела азоту, що становило 5, 10 і 15 мол.%; співвідношення Fe:Ti для плівок Fe/TiO<sub>2</sub> становило 1:1 та 1:3. Співмодифіковані плівки N/Fe/TiO<sub>2</sub> були синтезовані з урахуванням вмісту модифікаторів для N/TiO<sub>2</sub> та Fe/TiO<sub>2</sub>. Основні стадії синтезу плівок включали формування золю в кислому середовищі, пошарове (триразове) нанесення плівки на скляний субстрат методом “dip-coating” із швидкістю витягування 1,5 мм/с, термічну обробку першого та другого шарів при 300 °С та останнього третього шару при 450 °С.

Методом рентгенофазового аналізу були встановлені кристалічні структури різних за хімічним складом плівок. Ступінь кристалічності N/TiO<sub>2</sub> плівок дещо знижується у порівнянні з TiO<sub>2</sub>, відбувається кристалізація анатазу з розміром частинок близько 15 нм. Залізовмісні плівки зі співвідношенням Fe:Ti=1:1 характеризуються формуванням фази псевдобрукіту (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) та ландауїту (Fe<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Співмодифікуванням азотом приводить до зниження кристалічності плівки зі збільшенням вмісту сечовини та відсутності піків, що належать Fe<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Розмір частинок, розрахований за формулою Шерера, становив 23-25 нм. Немодифіковані та модифіковані сечовиною плівки зі співвідношенням Fe:Ti=1:3 виявились рентгеноаморфними.

Міцні прозорі плівки гарної оптичної якості характеризуються поглинанням в ближній УФ (TiO<sub>2</sub> та N/TiO<sub>2</sub>) та видимій ділянках спектру (Fe/TiO<sub>2</sub> та N/Fe/TiO<sub>2</sub>). Напівпровідникові властивості, а саме ширину забороненої зони N/TiO<sub>2</sub>, Fe/TiO<sub>2</sub> та N/Fe/TiO<sub>2</sub> плівок визначали зі спектрів поглинання для непрямих переходів з розрахованих ділянок Тауца. Край смуги поглинання та, відповідно, ширина забороненої зони плівок N/TiO<sub>2</sub> не відрізнялись від таких для TiO<sub>2</sub> (анатаз), що свідчить про незначний вплив сечовини на оптичні характеристики. Модифікування TiO<sub>2</sub> іонами заліза привело до зсуву краю смуги поглинання в довгохвильову спектральну область. Значення енергій ширини забороненої зони залежить від співвідношень Fe до Ti. Поглинання в видимій частині спектру забезпечує фотокаталітичну активність під сонячним опроміненням в процесах перетворення забруднюючих органічних сполук.

Визначено фотокаталітичну активність синтезованих плівок під дією симульованого сонячного світла в реакції розкладу молекул тетрацикліна гідрохлориду, як представника найбільш поширеного класу антибіотиків, що використовуються в медицині, птахівництві, аквакультурі та, забруднюючи довкілля, призводять до виникнення стійких штамів бактерій.

*Дослідження виконані за підтримки Національного фонду досліджень України (р/н проєкту 2020.01/0136).*



## РАДИКАЛЬНИЙ МЕХАНІЗМ ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ АКВАКОМПЛЕКСІВ $Mn^{2+}$

*Кучай І.М.<sup>1</sup>, Варгалюк В.Ф.<sup>1</sup>, Плясовська К.А.<sup>1</sup>, Полтавець В.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара,  
49010, Дніпро, пр. Гагаріна, 72;

[kuchay\\_in@ukr.net](mailto:kuchay_in@ukr.net); [varvif@gmail.com](mailto:varvif@gmail.com); [pea041975@gmail.com](mailto:pea041975@gmail.com)

<sup>2</sup>Дніпровський державний медичний університет,  
49044, вул. В. Вернадського, 9; [verapolt@yahoo.com](mailto:verapolt@yahoo.com)

Однією зі сфер застосування оксидів мангану є системи накопичення електричної енергії. Це пов'язано з тим, що композитні плівки складу  $MnO(OH)/MnO_2$  мають значну питому смність, високу швидкість циклювання заряду та хімічну стійкість. Серед методів синтезу даного композиту найбільш перспективним є його анодне осадження з водного розчину  $MnSO_4$ . Наявні в літературних джерелах відомості про механізм електроокиснення  $Mn^{2+}$  достатньо суперечливі. Вірогідно, однією з причин цього є те, що потенціали анодного виділення оксидів мангану (1,2 ÷ 1,4 В) негативніші від стандартного потенціалу реакції  $Mn^{2+} - e^- = Mn^{3+}$  (1,51 В) і близькі до потенціалів електроокиснення води (1,2 В за рН5).

У зв'язку з цим нами було проведено квантово-хімічне моделювання (неемпіричні методи програми WinGAMMESS) механізму електроокиснення  $Mn^{2+}$  радикалами  $\bullet O\bullet$ ,  $\bullet OH$ ,  $\bullet O^-$ , які є проміжними продуктами реакції  $H_2O - 2e^- = 2H^+ + 1/2O_2$ .

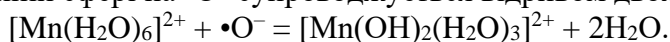
Зіставлення параметрів, наведених у таблиці, вказує на істотно більшу окиснювальну здатність  $\bullet OH$ -радикалів порівняно із  $\bullet O\bullet$ -бірадикалом. Так, заміщення молекули води в  $Mn(H_2O)_6^{2+}$  на атом  $\bullet O\bullet$  зменшує заряд центрального атома з 1,727 до 1,614. На слабку взаємодію катіонів  $Mn^{2+}$  з атомарним киснем вказує і велика між'ядерна відстань  $Mn-O$  (2,556 Å).

*Таблиця. Розподіл зарядів на атомах мангану та лігандах в окиснених аквакомплексах та між'ядерні відстані (Å) між центральним атомом і донорними атомами лігандів.*

| Комплекс                | Елемент структури | Заряд  | Між'ядерна відстань<br>Mn–O |
|-------------------------|-------------------|--------|-----------------------------|
| $[Mn(O)(H_2O)_5]^{2+}$  | Mn                | +1,614 | –                           |
|                         | O                 | –0,014 | 2,556                       |
|                         | H <sub>2</sub> O  | +0,072 | 2,122                       |
| $[Mn(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ | Mn                | +1,937 | –                           |
|                         | OH                | –0,362 | 1,800                       |
|                         | H <sub>2</sub> O  | +0,082 | 2,064                       |
| $[Mn(O)(H_2O)_5]^+$     | Mn                | +1,410 | –                           |
|                         | O                 | –0,288 | 2,110                       |
|                         | H <sub>2</sub> O  | +0,062 | 2,141                       |

На противагу бірадикалам  $\bullet O\bullet$ ,  $\bullet OH$ -радикали міцно зв'язуються з центральним атомом в комплексах  $[Mn(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , про що свідчить мала довжина зв'язку  $Mn-O$ , яка складає 1,800 Å, та збільшення ступеня окиснення іонів мангану.

У результаті взаємодії аквакомплексу  $Mn^{2+}$  з частинками  $\bullet O^-$  утворюється комплекс, у складі якого внаслідок миттєвого внутрішнього перегрупування замість аніона  $\bullet O^-$  і сусідньої з ним молекули води з'являються дві частинки  $OH^-$ . При цьому, реакція заміщення води у внутрішній координаційній сфері на  $\bullet O^-$  супроводжується відривом двох молекул води:



Аналіз отриманих результатів дозволяє прийти до висновку, що окиснювальна здатність досліджених частинок збільшується в ряду:  $\bullet O\bullet < \bullet O^- < \bullet OH$ . Таким чином, домінуючим слід вважати механізм електроокиснення іонів  $Mn^{2+}$ , який включає реакцію:



## ГІБРИДНІ ПЕРОВСЬКІТИ ЯК МАТЕРІАЛИ-ПЕРЕМИКАЧІ МІКРОХВИЛЬОВОГО ВИПРОМІНЕННЯ

*Кучерів О.І., Олійник В.В., Загородній В.В., Лаунець В.Л.,  
Фрицький І.О., Гуральський І.О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [olesia.kucheriv@univ.kiev.ua](mailto:olesia.kucheriv@univ.kiev.ua)

Надзвичайно стрімкий розвиток бездротових засобів комунікацій, який спостерігається впродовж останнього десятиріччя, безперервно створює нові виклики для науковців. Насамперед, на сьогоднішній день існує значна потреба у поглиначах[1] та перемикачах[2] радіочастотного випромінення, які дозволили б ефективно налаштовувати компоненти приладів на необхідну частоту та блокувати випромінення інших частот.

Перспективним класом речовин для розробки мікрохвильових перемикачів є метал-органічні перовськіти[3]. Дані матеріали досягли значної популярності в останні роки завдяки своїм напівпровідниковим властивостям та перспективності застосування у сонячній енергетиці. Дещо поза увагою однак залишається здатність багатьох представників даного класу сполук зазнавати структурного фазового переходу, завдяки якій метал-органічні перовськіти можуть слугувати матеріалами-перемикачами.

У даній роботі було показано ефективність використання двох метал-органічних перовськітів, які характеризуються наявністю температурноіндукованого структурного фазового переходу у якості перемикачів мікрохвильового випромінення.

Для дослідження було обрано дві сполуки, у яких фазовий перехід відбувається дещо вище кімнатної температури ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  та  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ), оскільки саме цей температурний діапазон є найбільш привабливим для потенційного практичного застосування. Вимірювання мікрохвильового пропускання в залежності від температури показали (Рис. 1), що у обох випадках структурний фазовий перехід у метал-органічних перовськітах супроводжується різкою зміною пропускання мікрохвильового випромінення. Даний ефект, окрім зміни густини та діелектричних властивостей матеріалу при фазовому переході, ймовірно, пов'язаний зі зміною орієнтації органічних катіонів, завдяки чому спостерігається різний характер взаємодії речовин з електромагнітною хвилею мікрохвильового діапазону до та після переходу.

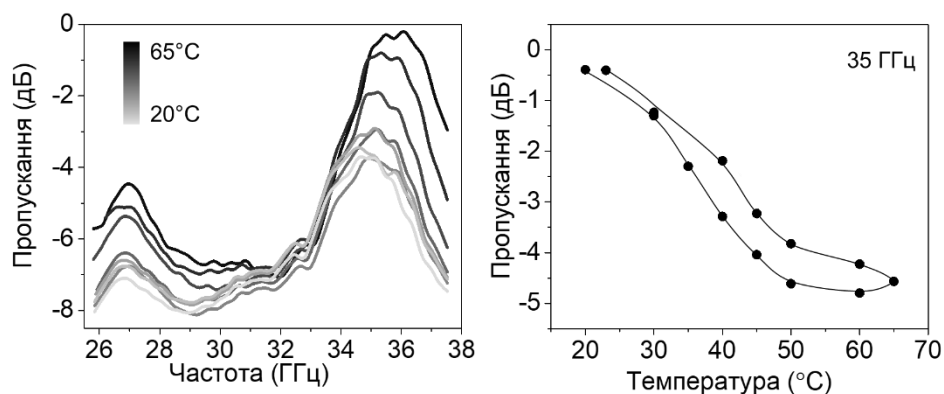


Рис.1. Спектри мікрохвильового пропускання та залежність пропускання від температури для метал-органічного перовськіту складу  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{PbI}_3$

[1] C. M. Watts, X. Liu and W. J. Padilla, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, OP98–OP120.

[2] O. I. Kucheriv, V. V. Oliynyk, V. V. Zagorodnii, V. L. Launets, O. V. Penkivska, I. O. Fritsky, I. A. Gural'skiy, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 21621.

[3] W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, A. K. Cheetham, *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, *2*, 16099.

# ДОСЛІДЖЕННЯ АНАЛОГІВ КЛАТРАТИВ ГОФМАННА ЗІ СПІНОВИМ ПЕРЕХОДОМ МЕТОДОМ $^{57}\text{Fe}$ МЕССБАУЕРІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

*Кузеванова І.С.<sup>1,2</sup>, Кучерів О.І.<sup>1</sup>, Шилін С.І.<sup>1</sup>, Потаскалов В.А.<sup>2</sup>,  
Фрицький І.О.<sup>1</sup>, Гуральський І.О.<sup>1</sup>*

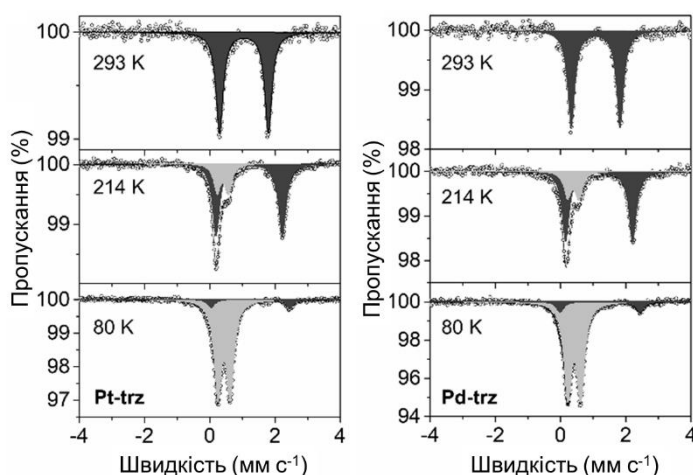
<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13;

<sup>2</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені  
Ігоря Сікорського», 03056, Київ, пр. Перемоги, 37;

[iryana.kuzevanova@univ.kiev.ua](mailto:iryana.kuzevanova@univ.kiev.ua)

Координаційні сполуки зі спіновим переходом є групою речовин, які здатні змінювати свою електронну конфігурацію під впливом різноманітних зовнішніх факторів.[1] При зміні спінового стану спостерігається різка зміна магнітних, оптичних, механічних, електричних та інших властивостей даних сполук. Серед усіх сполук зі спіновим переходом комплекси феруму(II), які є аналогами клатратів Гофманна, вирізняються різкістю спінового переходу та його відтворюваністю.

У даній роботі нами було проведено дослідження спінового переходу у двох нових аналогах клатратів Гофманна складу  $[\text{Fe}^{\text{II}}(1,2,3\text{-trz})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  (де  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) за допомогою  $^{57}\text{Fe}$  Мессбауерівської спектроскопії. Даний метод дослідження є надзвичайно ефективним для спостереження спінового переходу, оскільки значення ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення залежать від спінового стану металічних центрів. За кімнатної температури Мессбауерівські спектри обох комплексів характеризуються наявністю одного дублету, надтонкі параметри якого вказують на те, що дані сполуки знаходяться у високоспіновому (ВС) стані. При 214 К, що, відповідно до магнітних вимірювань, відповідає температурі плато двоетапного спінового переходу, відносна інтенсивність дублетів ВС стану зменшується до 73% та 74% для комплексів з Pt та Pd, відповідно. При цьому виникають дублети низькоспінового (НС) стану, що добре корелює з магнітними вимірюваннями. При 80 К відносна інтенсивність дублетів НС фракції зростає, досягаючи 92% для комплексу з Pt і 90% з Pd. В той самий час, дублети ВС фракції не зникають повністю, інтенсивність цих дублетів зменшується, вказуючи на наявність 8% та 10% залишкових ВС фракцій при 80 К.



1 Gütlich P., Goodwin H.A., Spin-crossover in Transition metal compounds. In Topics in Current Chemistry; Springer: Berlin, Germany, 2004, 1, 1-47.

# СОЛЬВАТОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ НІЛЬСЬКОГО ЧЕРВОНОГО. КВАНТОВОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

*Ланова М.О., Брагінець Я.Ю., Христенко І.В., Іванов В.В.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
61022, Харків, майдан Свободи, 4; [lanovamaryna@gmail.com](mailto:lanovamaryna@gmail.com)

Сольватохромні барвники виступають потужним інструментом дослідження біомолекулярних взаємодій, завдяки їх чутливості до змін локального мікрооточення. Широке розповсюдження в якості флуоресцентного зонду здобув представник групи оксазонових барвників, Нільський Червоний (9-(диетиламіно)-5Н-бензо[а]феноксазин-5-он, НЧ), який використовується в біологічних, медичних дослідженнях та хімічному аналізі (Рис. 1).

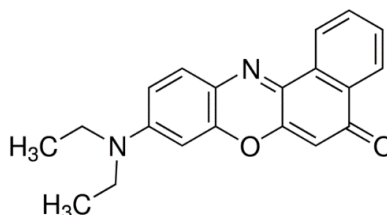


Рис. 1 Структура Нільського червоного

Чисельні дослідження барвника за допомогою квантово-хімічних розрахунків спрямовані на виявлення механізму зміни властивостей при зміні полярності середовища. Розуміння молекулярних властивостей та механізмів процесів дозволить розширити практичне застосування барвника.

В роботі досліджено спектральні властивості НЧ в різних розчинниках та на поверхні модифікованих кремнеземів. Встановлено спектральні ефекти пов'язані із взаємодією НЧ із іонами перехідних металів.

Методами квантової хімії (використовувалась теорія функціоналу густини, DFT) проведено розрахунки довгохвильових спектральних переходів. Спеціальну увагу приділено вибору функціоналу для таких розрахунків. Апробовано зокрема функціонали B3LYP, PBE, CAM-B3LYP та M06-2x. Для урахування ефектів середовища розглядалося два альтернативні підходи – лінійного відгуку (Linear Response, LR) та метод заданого стану (State Specific, SS). Деякі з отриманих даних представлено в Табл. 1.

Таблиця 1. Енергії найнижчих збуджень (eV) / похибка відносно експерименту (%)  
Нільського червоного в двох схемах урахування середовища

| Розчинник   | B3LYP    |        | PBE/PBE |         | CAM-B3LYP |         | Експ.<br>(max) |
|-------------|----------|--------|---------|---------|-----------|---------|----------------|
|             | LR       | SS     | LR      | SS      | LR        | SS      |                |
| Циклогексан | 2.49/0.6 | 2.51/1 | 2.58/4  | 2.60/5  | 2.85/15   | 2.84/14 | 2.48           |
| Етанол      | 2.41/7   | 2.36/5 | 2.49/11 | 2.44/9  | 2.73/21   | 2.63/17 | 2.25           |
| Вода        | 2.41/11  | 2.35/8 | 2.49/14 | 2.43/12 | 2.72/25   | 2.61/20 | 2.18           |
| ДМСО        | 2.39/6   | 2.35/5 | 2.47/10 | 2.43/8  | 2.61/16   | 2.71/20 | 2.25           |

Як можна бачити з представлених даних, не зважаючи на значний перенос заряду при переході до збудженого стану, найближче до експериментальних даних виявляються розрахунки з функціоналом B3LYP. Зауважимо також, що результати, отримані в рамках SS теорії, виявилися помітно ближчими до експериментальних.

## НАНОГІБРИДИ Ag/ZnO В РЕАКЦІЇ КАТАЛІТИЧНОГО ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ КИСНЕМ

*Лавська В.О., Болдирєва О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [ob@univ.kiev.ua](mailto:ob@univ.kiev.ua)

Сьогодні значним розвитком неорганічних наночастинок стало їх потенційне застосування у електроніці, оптиці, транспорті та інформаційних технологіях. Це відображається в експоненціальному збільшенні кількості патентів та компаній, діяльність яких пов'язана з наукою та нанотехнологіями, в яких напівпровідникова технологія з неорганічних наночастинок як каталізаторів для відновлення навколишнього середовища та забезпечення безпеки виробництва реалізується на найвищому рівні. Оксид цинку (ZnO) є одним із часто використовуваних напівпровідників, із широкою забороненою зоною при кімнатній температурі (3,27 eV), порівняно з іншими оксидними напівпровідниками, ZnO має багато чудових властивостей, він є світлочутливим, термічно та хімічно стабільним, недорогим та стійким до водневмісного середовища матеріалом. Матеріали на основі ZnO мають багато застосувань у різних галузях промисловості, від кераміки до фармацевтики, та як фотокаталізатори. Окрім переваг цього матеріалу завдяки високій швидкості апертури електронів і низькій ефективності розділення заряду, мікрметрові частинки ZnO часто проявляють відносно низьку фотокаталітичну та каталітичну активність, а отже, ZnO не відповідає вимогам до каталізатора при застосуванні до практичних процесів. Ось чому висока каталітична активність ZnO досягається шляхом легування іншими елементами та шляхом створення наногібридів.

Наногібриди, що містять срібло та окис цинку – наноматеріали, що є відомими наноматеріалами, і мають карт-бланш, щодо застосування у каталізі, нанооптиці, сенсорних системах, оксиду притаманні визначні люмінесцентні властивості, фотостабільність, він має суттєву антимікробну активність, а вагомою перевагою таких гібридів є дешевизна та розповсюдженість складників та можливість їх синтезу багатьма методами.

Метою даної роботи було вивчення властивостей та характеристик гібридів, синтезованих за ацетатним методом за участі гідролітичних технік та керованого відновлення іонів срібла.

В рамках цієї роботи було синтезовано серію гібридів та характеризовано їх фізико-хімічні властивості та порівняно їх ефективність у каталітичній реакції окиснення водню в надлишку кисню, що відбувається на межі розподілу фаз. Отримані наногібридні матеріали досліджували різними методами, такими як порозіметрія, рентгенівська дифракція, а також електронною мікроскопією. Рентгенограми показують гексагональну структуру вюрцити ZnO, зі збільшенням вмісту срібла, наночастинок успішно утворюється на поверхні, а не вбудовується в решітку наночастинок оксиду.

Хоча металізація наночастинок срібла була ефективною у всіх випадках, кількість завантаженого благородного металу сильно залежала від часу осадження. Крім того, відмінності в вмісті срібла та розподіл наночастинок за розмірами є важливими факторами, що впливали на фізико-хімічні властивості каталізаторів, а отже, на їх ефективність. Наявність срібла в складі наногібриду дозволяє досягнути значне збільшення конверсії водню, незважаючи на її невелику кількість.

Встановлено, що менша каталітична активність ряду зразків у реакції окиснення водню була безпосередньо пов'язана із реорганізацією поверхні та агломерацією наночастинок носія.

### Література

[1] Ong, C. B., Ng, L. Y., Mohammad, A. W., A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, *81*, 536–551.



## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНИХ Ni-Fe ТА Co-Fe СИСТЕМ НАНЕСЕНИХ НА SiO<sub>2</sub> ТА Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Лещенко Ю.В., Дяченко А.Г., Іщенко О.В., Гайдай С.В., Яцимирський А.В.,  
Захарова Т.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; leschenko20000@gmail.com

Металоксидні системи нанесені на поверхню інертних носіїв представляють інтерес для досліджень з метою створення полімерних композитів, ефективних сорбентів та каталізаторів. Зокрема, передумовою створення ефективних нанесених металічних каталізаторів метанування CO<sub>2</sub> є одержання їх нанорозмірних оксидних прекурсорів з регульованою поверхнею.

Ni-Fe та Co-Fe оксидні системи наносили на пірогенні SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом просочування із сольових розчинів металів заданих концентрацій. Для рівномірного розподілу активної маси по поверхні носія нанесення проводили у кульовому млині за кімнатної температури. Подальше висушування на повітрі та прожарювання при 600 °C протягом 2 год призводить до формування нанорозмірних частинок оксидів Ni-Fe та Co-Fe на поверхні носіїв

Дослідження структури синтезованих оксидних систем проводили за допомогою методів рентгенофазового аналізу (РФА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та низькотемпературної адсорбції азоту (БЕТ). Методом рентгенофазового аналізу було показано, що на поверхні носіїв (аморфного кремнезему та слабокристалічного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> змішаної структури) формуються парні оксиди NiO-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> та Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Ізотерми адсорбції азоту на системах нанесених на SiO<sub>2</sub> мають практично однакову форму з ізотермою для вихідного кремнезему. У випадку використання оксиду алюмінію видно, що максимальна кількість адсорбату значно вища для модифікованих систем ніж для вихідного носія.

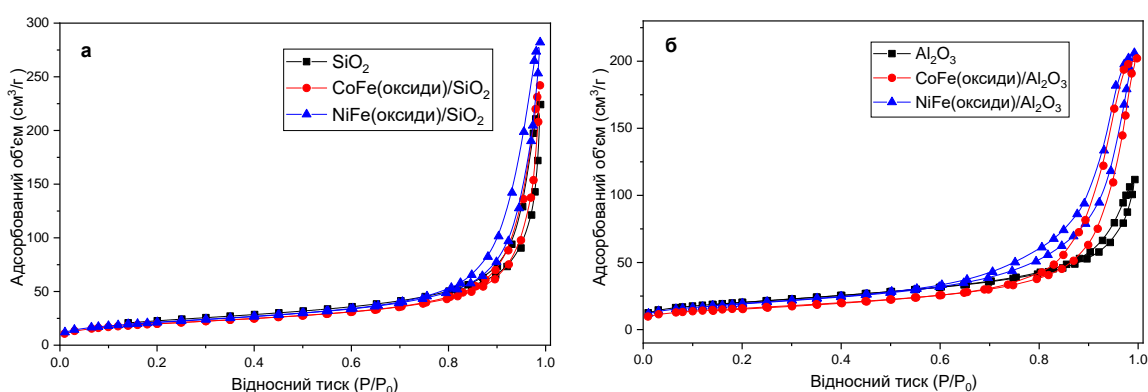


Рис.1. Ізотерми БЕТ для оксидних систем NiFe та CoFe нанесених на SiO<sub>2</sub> (а) та NiFe та CoFe нанесених на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Розраховані значення питомої поверхні становлять 80 м<sup>2</sup>/г (SiO<sub>2</sub>), 76 м<sup>2</sup>/г (NiFe/SiO<sub>2</sub>), 71 м<sup>2</sup>/г (CoFe/SiO<sub>2</sub>), 72 м<sup>2</sup>/г (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 68 м<sup>2</sup>/г (NiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та 56 м<sup>2</sup>/г (CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Були розраховані розміри нано-, мезо- та макропор для кожного каталізатору. Методом скануючої електронної мікроскопії були встановлені текстурні параметри нанесених оксидних систем на кремнезем та оксид алюмінію.



## КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРУВАННЯ ХІНОЛІНУ НА ОСНОВІ ТІОЛВМІСНИХ ВПОРЯДКОВАНИХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМІВ

*Максюк А.В.<sup>1</sup>, Суботін В.В.<sup>2</sup>, Колотілов С.В.<sup>3</sup>, Дударко О.А.<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> Національний університет «Києво-Могилянська академія»

вул. Григорія Сковороди, 2, Київ, 04655; [nmaksuk@gmail.com](mailto:nmaksuk@gmail.com)

<sup>2</sup> ТОВ "Єнамін", вул Червоноткацька 67, Київ, 02094; [vladyslav.s.w@gmail.com](mailto:vladyslav.s.w@gmail.com)

<sup>3</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського, проспект Науки, 31,  
Київ, 03028; [s.v.kolotilov@gmail.com](mailto:s.v.kolotilov@gmail.com)

<sup>4</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17,  
Київ, 03164, Україна; [odudarko80@gmail.com](mailto:odudarko80@gmail.com)

Гідрування ненасичених сполук є одним з найважливіших процесів в органічній хімії та техніці. Селективне гідрування гетероциклів є ефективним та простим способом одержання відповідних насичених гетероциклічних сполук, які відіграють важливу роль як ключові проміжні продукти для фармації та агрохімії. Гідрування легкодоступних хінолінів є найбільш підходящим методом отримання 1,2,3,4-тетрагідрохінолінів.[1] Актуальною задачею є пошук ефективних каталізаторів, які повинні характеризуватися високою каталітичною активністю, селективністю, стійкістю до каталітичних отрут поряд із низькою ціною і можливістю багаторазового використання.

Метою даної роботи було вивчення каталітичної активності Pd-вмісних композитів, виготовлених на основі модифікованих кремнеземів, в реакції гідрування хіноліну, та виявлення впливу природи функціональних груп, іммобілізованих на поверхні силікагелю, на активність зразка.

Функціоналізовані кремнеземи отримували темплатним методом, використовуючи в якості матриці Pluronic 123 або цетилтриметиламмоній бромід. Функціоналізація поверхні була досягнута завдяки включенню груп  $-(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  та  $-(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3\text{H}_2$ . Утворення впорядкованих пористих кремнеземів типу SBA-15 або MCM-41 підтверджено методом TEM. Pd осаджували шляхом термічного розкладу комплексної сполуки палладію. Вміст Pd у зразках становив 1% по масі. Методом TEM було показано, що на усіх зразках формуються наночастинки Pd розміром 3–7 нм. Гідрування хіноліну вивчали в розчині в метанолі при 150 °C, 50 атм при 0,0047 молярних відсотках завантаження каталізатора (співвідношення Pd / хінолін); час реакції становив 24 год. Продукти реакції аналізували за допомогою ЯМР <sup>1</sup>H та газової хроматографії з мас-спектрометричним контролем. В однакових умовах реакції перетворення хіноліну в присутності досліджуваних зразків коливалося від 71% (зразок SBA-15/SN/POOH) до 99% (MCM/SN).

За результатами досліджень методологія синтезу MCM/SN може бути рекомендована для масштабованого синтезу і подальшого застосування в якості каталізатора для реакторів проточного типу.

[1] Sharma, R., Kour, P., Kumar, A. *A review on transition-metal mediated synthesis of quinolines. Journal of Chemical Sciences*, **2018**, 130 (6), 73

## STRUCTURAL ELUCIDATION, HIRSHFELD ANALYSIS AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF $[C_3H_5N_2S]SbCl_4$

*I. Tlili*<sup>1, 2\*</sup>; *G. Mousdis*<sup>2</sup>; *M.S.M. Abdelbaky*<sup>3</sup>; *S. Chaabouni*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Sfax, Department of Chemistry, Laboratory of Materials Science and Environment, Faculty of Sciences of Sfax, BP N°1171, 3000, Sfax, Tunisia.;  
e-mail:imentlili2507@gmail.com

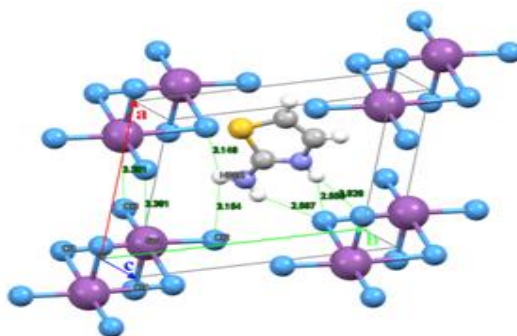
<sup>2</sup> Theoretical & Physical Chemistry Institute National Hellenic Research Foundation  
48 Vass. Constantinou Aven., 116 35 Athens, Greece.

<sup>3</sup> Department of Physical and Analytical Chemistry, Oviedo University-CINN, 33006, Oviedo, Spain.

The new organic-inorganic hybrid material  $[C_3H_5N_2S]SbCl_4$  was elaborated by assembling halogenoantimonates (III) as building units and 2-aminothiazole organic cations.

The title compound is crystallized in the Triclinic system with the centrosymmetric space group P with two formula units ( $Z = 2$ ) and having the following lattice parameters:  $a = 7.4980(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.9795(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.1113(3) \text{ \AA}$ . This compound has a unit cell volume of  $V = 535.86(4) \text{ \AA}^3$ .

The stability of organic and inorganic parts was ensured by means of hydrogen bonding contacts, such as hydrogen bonding N–H... Cl which has an important role in the Zero-dimensional network cohesion. The synthesized material was characterized using numerous spectral techniques such as  $^1H$ ,  $^{13}C$ , The X-ray diffraction analysis, powder X-ray diffraction (PXRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman methods, Optical absorption measurements.



**Figure 1:** The crystal packing of the structure.

## ВСТАНОВЛЕННЯ КАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВНОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ З ГРАФЕНОМ НАНЕСЕНИМ НА ОКСИДНІ НОСІЇ В РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНІЗАЦІЇ ЕТЕНУ

*Носач В.В.<sup>1,2</sup>, Бичко І.Б.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
04655, Київ, вул. Григорія Сковороди, 2; [ykd@ukma.edu.ua](mailto:ykd@ukma.edu.ua)

<sup>2</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, 03028, Київ, пр. Науки, 31.  
[admini@inphyschem-nas.kiev.ua](mailto:admini@inphyschem-nas.kiev.ua)

Ламелярна структура відновленого оксиду графена (ВОГ) дозволяє створювати наноккомпозити з високою питомою поверхнею у комбінації з низьким вмістом ВОГ, а також можливістю варіювання типу та концентрації поверхневих функціональних груп у структурі нанесеного ВОГ. Можливість нанесення ВОГ на широкий діапазон носіїв робить привабливим використання таких наноккомпозитів у гетерогенному каталізі. Дана робота присвячена встановленню впливу концентрації ВОГ та природи носія на каталітичну активність композитів з нанесеним ВОГ на оксидні носії та активоване вугілля у реакції гідрування етилену.

Наноккомпозити з нанесеним ВОГ на оксиди алюмінію, магнію, кремнію та активоване вугілля було приготовано методом просочення носіїв колоїдним розчином оксиду графену (ОГ) з подальшим відновленням воднем. Масова частка ВОГ у зразках становила 0,025 мг/г та 0,1 мг/г. Умовні позначення для кожного зразка були сформовані наступним чином: назва носія, масова частка ВОГ у наноккомпозиті, мг/г. Суспензію ОГ отримували шляхом окиснення графіту за модифікованим методом Хаммерса. Серію зразків нанесених на оксидні носії було позначено наступним чином ВОГ/тип носія та вміст ВОГ у наноккомпозиті у мг/г.

Каталітичну активність композитів було встановлено у реакції гідрування етилену з використанням проточного трубчатого реактора з хроматографічним аналізом продуктів. Реакцію досліджували в температурному діапазоні 50-400 °С, склад реакційної суміші 90% H<sub>2</sub> та 10% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Аналіз результатів тестування каталітичної активності зразків з нанесеним ВОГ показав, що найбільшою швидкістю утворення етану за температури 300 °С, в перерахунку на нанесений ВОГ, характеризується зразок 0.025 ВОГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,02 моль·с<sup>-1</sup>·г<sub>ВОГ</sub><sup>-1</sup>, а найменшою наноккомпозити ВОГ/SiO<sub>2</sub> – 5,79\*10<sup>-6</sup> моль·с<sup>-1</sup>·г<sub>ВОГ</sub><sup>-1</sup> та ВОГ/активоване вугілля – 1,08\*10<sup>-6</sup> моль·с<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>. Найбільшу каталітичну активність проявляє зразок 0.1 ВОГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,86\*10<sup>-3</sup> моль·с<sup>-1</sup>·г<sub>ВОГ</sub><sup>-1</sup>, а найменшу зразок 0.1 ВОГ/SiO<sub>2</sub> – 2,02\*10<sup>-7</sup> моль·с<sup>-1</sup>·г<sub>ВОГ</sub><sup>-1</sup>.

Активність зразків з нанесеним ВОГ на MgO на 2 порядки нижча за активність зразків з нанесеним ВОГ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за однакової концентрації ВОГ. Каталітична активність зразків з нанесеним ВОГ на SiO<sub>2</sub> та активоване вугілля на 6-7 порядків нижча за активність зразків з нанесеним ВОГ на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Виходячи отриманих результатів каталітичної активності та структурних характеристик отриманих наноккомпозитів можна зробити наступне припущення. Суттєву роль в даних системах відіграє явище спілловеру водню з нанесеного ВОГ на носій. Швидкість та відстань поверхневої міграції водню зменшується в ряду: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>MgO>SiO<sub>2</sub>>C<sub>акт</sub>. Низька каталітична активність ВОГ/MgO, у порівнянні з ВОГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обумовлена частковим перетворенням MgO у Mg(OH)<sub>2</sub> при нанесенні ОГ та хімічної взаємодією Mg(OH)<sub>2</sub> з ОГ, що приводить до часткового руйнування структури нанесеного графена. Зразки з нанесеним ВОГ на оксид алюмінію характеризуються суттєво більшою каталітичною активністю ніж зразки, які були нанесені на інші оксидні носії.

## КВАНТОВО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВІЛЬНИХ СТАДІЙ РЕАКЦІЙ *n*-ГЕКСАНУ В СИСТЕМІ Mn(III)/Mn(II)–СІРЧАНА КИСЛОТА

*Новохатько А.О.<sup>1</sup>, Волкова Л.К.<sup>2</sup>, Опейда Л.І.<sup>1</sup>*

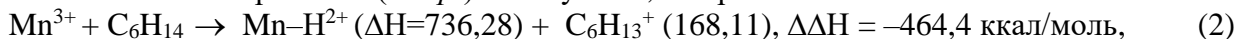
<sup>1</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України; [li.opeida@gmail.com](mailto:li.opeida@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України; [volkovalk@gmail.com](mailto:volkovalk@gmail.com)

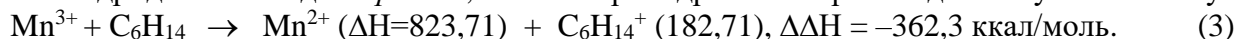
Для реакцій насичених вуглеводнів (AlkH) у сірчаноокислих розчинах Mn(III)/Mn(II) запропоновані гомоліз зв'язку C–H під дією частинки HSO<sub>4</sub><sup>•</sup>, яка утворюється внаслідок окислення сірчаної кислоти марганцем(III) [1], а також конкуренція двох повільних стадій переносу електрона і відриву H-атома [2].

Методом PM7 (пакет програм MORAC-2016) [3] розраховані стандартні ентальпії утворення частинок реагентів (ΔH) і їх зміни (ΔΔH у ккал/моль) у можливих маршрутах реакцій *n*-гексану, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, у системі Mn(III)/Mn(II)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при гомолізі:

$Mn^{3+}(\Delta H=1407,09) + C_6H_{14}(-38,35) \rightarrow Mn-H^{3+}(1321,73) + C_6H_{13}^{\bullet}(-10,39), \Delta\Delta H = -57,4, (1)$   
відриві атома H от вторинного (*втор.*) зв'язку C–H; гетеролізі:



переносі гідрид-іона H<sup>–</sup> від *втор*-C–H; а також при відриві електрона від молекули *n*-гексану:



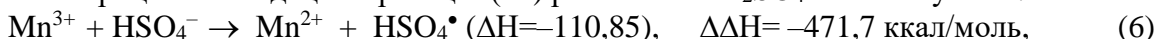
Абсолютні значення (–ΔΔH) ростуть у ряду гомоліз C–H < відрив електрона < гетероліз C–H; а з Mn<sup>3+</sup> зростають більше, ніж з Mn<sup>2+</sup>: –59,5, –175,6, –314,9 відповідно, що дозволяє розглядати в якості окислювача марганець(III). Найвигідніший із розглянутих процесів гетероліз C–H, рівн. (2). Процес відриву електрона, рівн. (3), значно вигідніший за гомоліз, рівн. (1), що свідчить про його домінуючу роль в конкуренції двох стадій, а враховуючи можливу наступну стадію переносу протона H<sup>+</sup> на ліганд HSO<sub>4</sub><sup>–</sup>:

$C_6H_{14}^{+} + HSO_4^{-}(\Delta H=-222,54) \rightarrow C_6H_{13}^{\bullet} + H_2SO_4(-176,86), \Delta\Delta H=-147,4 \text{ ккал/моль}, (4)$   
для суми рівнянь (1), (3) і (4) маємо:

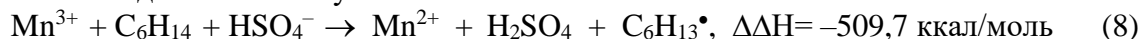


Механізм (5), що складається з трьох маршрутів, виявився вигіднішим за гетероліз (2).

Для перевірки вірогідності механізму гомолізу C–H під дією HSO<sub>4</sub><sup>•</sup> розрахована термодинаміка процесів окисації марганцем(III) розчинника H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і гомолізу C–H:



Маршрут (6) є найвигіднішим з розглянутих одностадійних маршрутів (1)-(4) і (6)-(7), а термодинамічна вигідність гомолізу зв'язку C–H за механізмом:



дещо поступається вигідності механізму (5). Обидва механізми доповнюють один одного; приводять до однієї частинки, радикала C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>•</sup>, що узгоджується з низькою селективністю реакцій AlkH у розчинах Mn(III)/Mn(II) – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; але саме механізм (5) відповідає залежності експериментальних констант швидкості як від потенціала іонізації (утворення C<sub>6</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>), так і від числа *втор*-C–H (утворення C<sub>6</sub>H<sub>13</sub><sup>•</sup>) при домінуючій ролі переносу електрона.

### Література:

[1] Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наук. думка, **1985**, 248 с.

[2] Волкова Л. К., Опейда Л. І., Пастернак О. М. Оцінки маршрутів реакцій *n*-гексану в системі Mn(III)/Mn(II)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Зб. тез доповідей IV Міжнародної (XIV Української) наук. конфер. студ., аспір. і молодих учених. Вінниця, **2021**, 39.

[3] Stewart J. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods VI: More Modifications to the NDDO Approximations and Re-optimization of Parameters *J. Mol. Model.*, **2013**, 19, 1-32.

## НАНОРОЗМІРНЕ ЗОЛОТО/TiO<sub>2</sub> — КАТАЛІЗАТОР РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ ВОДНЮ

*Орішко А.Ю.<sup>1</sup>, Болдирєва О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [ob@univ.kiev.ua](mailto:ob@univ.kiev.ua)

Наночастинки – об’єкти атомного масштабу, які синтезовані для подальшого використання у каталізі завдяки використанням переваг розмірного фактору, що реалізується на цьому рівні, і, як правило, є причиною виникнення незвичних фізико-хімічних властивостей [1].

Каталітична активність наночастинок металів пояснюється квантовими ефектами, швидкою передачею електронів до і від наночастинок металу до носія або завдяки індуктивному ефекту, що реалізується за участі носія, швидким спіловером кисню до і від носія та станом окислення металів в НЧ, а також низькою координацією атомів металу в них [2]. Деякі з вищезазначених явищ та ефектів можуть впливати одночасно, а також реалізуватись лише за умови, якщо розмір металічної частинки належить до ультра-малих частинок нанометричного діапазону.

Метою даної роботи було вивчення фізико-хімічних характеристик вуглецевих наночастинок Au/TiO<sub>2</sub>, синтезованих з використанням нової методики, просочення суспензією наночастинок, як альтернативи до використання відомих методів просочення для синтезу наночастинок благородних металів, зокрема золота.

Робота реактора для просочення суспензією базується на принципах змішування, нагрівання та масообміну реагентів в суспензії для синтезу наночастинок металу, що відбувається *in situ* під дією реакцій відновлення-окислення. Використано три різні умови для моделювання впливу рН на розмір частинок металу, а саме соляну кислоту, воду, та розчин сечовини, що моделюють різні умови відновлення.

Просочення суспензією, що використовували для нанесення наночастинок золота на дисперсний оксид титану надає можливість формувати малі наночастинки металу із кращими показниками, а саме дисперсністю та каталітичною активністю в реакції окиснення водню киснем. За результатами спектроскопії комбінаційного розсіювання, ми підтвердили, що утворення Au<sup>0</sup> з поверхневих форм Au<sup>n+</sup> може сприяти формуванню кисневої вакансії в матриці TiO<sub>2</sub>. Наявність таких вакансій в складі оксидного носія є корисними для активації O<sub>2</sub> в реакції окиснення водню киснем. За даними спектроскопії комбінаційного розсіювання та рентген-фотоелектронної спектроскопії обґрунтовано встановлено, що пара Au<sup>0</sup>–Au<sup>+</sup>, добре сприяє ефективному каталізу в реакції окиснення водню з газової фази молекулярним при поверхневим та поверхневим слабо-адсорбованим киснем при кімнатній температурі. Результати електронної мікроскопії показують, що наночастинки Au сильно дисперговані на носії TiO<sub>2</sub>, а середні розміри частинок нанесеного металу становлять 4,0 нм.

Отже, проведені дослідження вказують на перспективність розробки нових методів нанесення для створення ефективних метал-оксидних каталізаторів, принцип дії яких базується на використанні активних наночастинок золота.

### Література:

- [1] Yoshida, T., Misu, Y., Yamamoto, et al. Effects of the amount of Au nanoparticles on the visible light response of TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Catalysis Today*, **2020**, 352, 34–38.
- [2] Janssens, T. V. W., Clausen, B. S., Hvolbæk, B., et al. Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: Combining theory and experiments. *Topics in Catalysis*, **2007**, 44, 15–26.



# SOLVATOCHROMIC PROPERTIES OF REICHARDT AND NANDI DYES IN BINARY MIXTURES BASED ON FORMAMIDE AND N-METHYLFORMAMIDE

*Prud M.V., Banias R.B., Serhieieva Y.O., Kiiko S.M.*

V. N. Karazin Kharkiv National University,  
61022, Kharkiv, 4 Svobody Sq.; [nikitos.prud@gmail.com](mailto:nikitos.prud@gmail.com)

This work is part of the planned studies of the polarity of mixed solvents of various natures using classical betaine Reichardt (*Ind I*) [1] and dye Nandi (4-[[[(2,4-dinitrophenyl)methylene] imino-2,6-diphenyl]phenol, *Ind II*) [2] in terms of  $E_T(30)$  and  $E_T$ , respectively.

Schemes of the transition of zwitterions *Ind I* and *Ind II* from the ground to the excited state are presented in Fig. 1-2. The different localization of the negative charge in the excited state of these dyes is immediately noticeable: for *Ind I* - localization in the middle of the quinoid structure, while for *Ind II* - on a long chain of nitrofragment. Based on this, we can conclude that *Ind I* will be solvated exclusively by the phenolate oxygen atom, and *Ind II* - by the phenolate oxygen atom in the ground state and by the nitrofragment in the excited state, depending on the nature of the solvent and the composition of the mixed solvent.

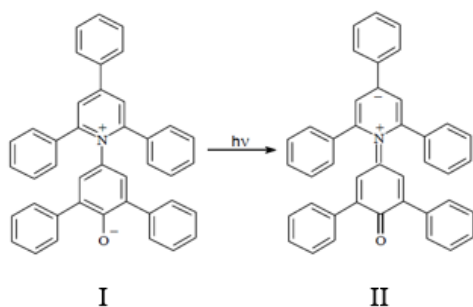


Fig. 1 Basic (I) and excited (II) state *Ind I*

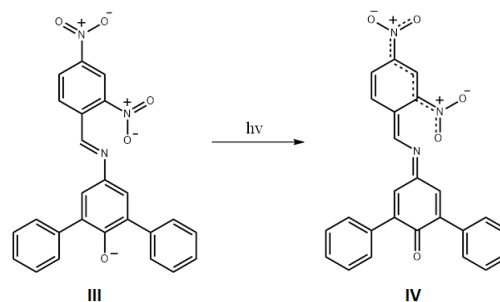


Fig. 2 Basic (III) and excited (IV) state *Ind II*

This is directly confirmed by the dependences of  $E_T$  on  $\epsilon$  pure solvents (Fig. 3) and from the composition of aqueous-organic mixtures in comparison with  $E_T(30)$ . Because, as can be seen from Fig. 3,  $H_2O$ , formamide (FA) and *N*-methylformamide (*N*-MFA) fall out of the general pattern, we have suggested the similarity of their solvating ability, that is, their possible "wateriness".

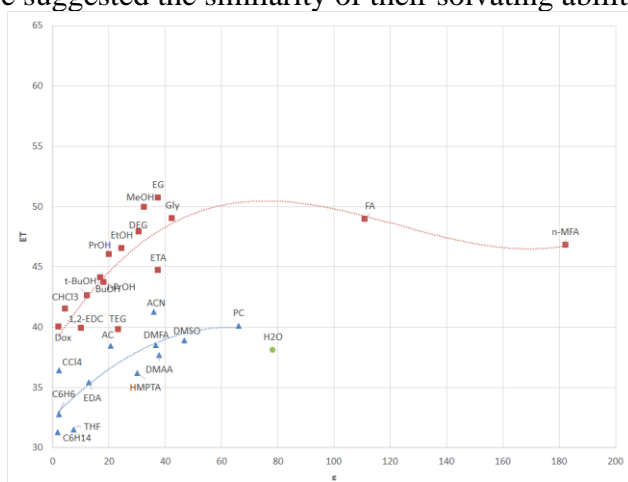


Fig. 3 Dependence of  $E_T$  of pure solvents on  $\epsilon$

To confirm or refute this thesis, we studied solvatochromic effects *Ind I* and *Ind II* in some binary mixtures based on FA and *N*-MFA.

The results showed that in mixtures based on FA and *N*-MFA solvatochromism is due to the same mechanism of solvation of both dyes in the entire range of compositions, namely the solvation of the phenolate oxygen atom. It should also be noted that, unlike water, FA and *N*-MFA cannot effectively solvate *Ind II* on its nitrofragment.

[1] K. Dimrot, Ch. Reichard [et.al.], Annalen der chemie band, 661, page 1-37, (1963).

[2] L. Nandi, F. Facin [et.al.], The Journal of Organic Chemistry, 77, page 10668-10679 (2012).



## ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОПОЛІСУ В ПРОЦЕСІ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСНЕННЯ ЛІПІДІВ У ЛЛЯНІЙ ОЛІЇ

*Пухно Н. Г.<sup>1</sup>, Зосенко О.О.<sup>1</sup>, Гордєєва І.О.<sup>1</sup>, Куц О.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

<sup>2</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Київ, Україна; pukhno.n@donnu.edu.ua

В останні роки у всьому світі зростає інтерес до біологічно активних речовин природного походження, в тому числі і до біоантиоксидантів. Серед них найбільш високу активність проявляють продукти бджільництва, які в своєму складі містять ефірні олії, суміш смол, віск, флавоноїди, флавони, похідні коричної кислоти. Завдяки здатності поліфенолів обривати ланцюги вільнорадикального окиснення з утворенням менш реакційно здатних радикалів, вони у складі прополісу проявляють антиоксидантну і протизапальну дію.

З метою порівняння антиоксидантних властивостей прополісів з різних регіонів України у роботі вивчали їх вплив на процес перекисного окиснення ліпідів (ПОЛ) у лляній олії, який індукувався додаванням перексиду бензоїлу. Як стандарт використовували ліпофільні антиоксиданти – жиророзчинні вітаміни А та Е. Розраховано перекисне число (ПЧ) і концентрацію малонового діальдегіду (МДА), які характеризують процес окиснення олій під впливом молекулярного кисню повітря. У роботі використовували зразки прополісу з різних регіонів України: Донеччини, Вінниччини та Івано-Франківщини (зразок 1, 2 і 3 відповідно). Реакційна суміш складалася з лляної олії, перексиду бензоїлу, як ініціатору, та зразків прополісу або вітамінів. З рисунку видно, що додавання однакової кількості прополісу і жиророзчинних вітамінів з концентрацією 1 мг/мл до лляної олії значно зменшує ПЧ і концентрацію МДА порівняно з контрольною пробєю. Найбільшу антиоксидантну дію на процес ПОЛ показав зразок прополісу з Донеччини (знижує ПЧ на 53 %), а найменшу дію – зразок з Вінниччини (знижує ПЧ на 21 %).

Для дослідження антирадикальних властивостей прополісів вивчили їх здатність приймати участь у реакції з радикалом ДФПГ. Зменшення концентрації радикала через 30 хвилин після початку реакції на 50 % (EC<sub>50</sub>) спостерігається при використанні 21 мкг/мл прополісу з Вінниччини, 22 мкг/мл прополісу з Донеччини і 103 мкг/мл прополісу з Івано-Франківську відповідно.

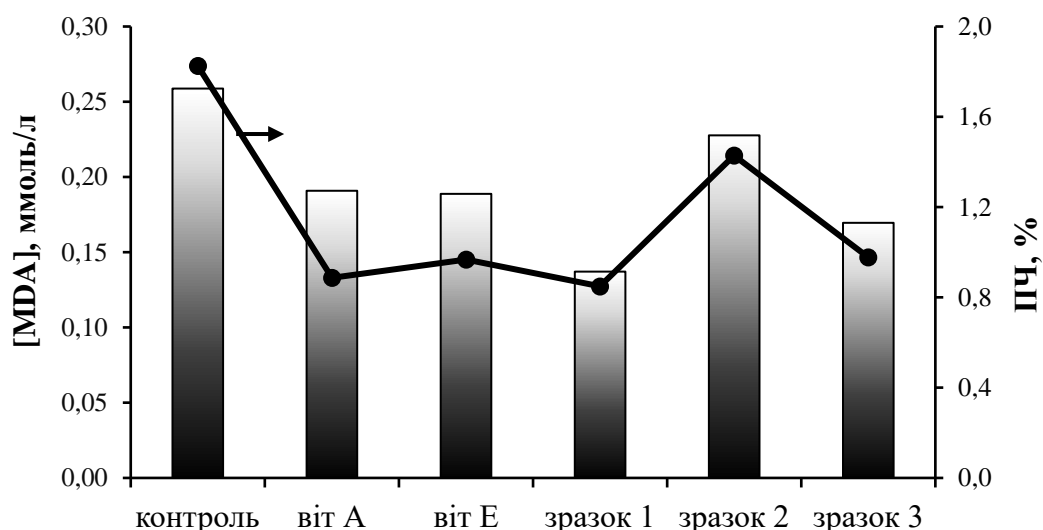


Рис. 1 – Залежність ПЧ і МДА при додаванні 1 мг/мл прополісу або вітамінів до лляної олії через 7 діб після початку дослідження.

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SUPRAMOLECULAR SALTS**  
**[LH]<sub>2</sub>[MCl<sub>4</sub>]·nCH<sub>3</sub>OH**  
**(M = Co, Zn; L = 2-, 3-N-PYRIDINOYLHYDRAZONES**  
**2-HYDROXYARYLALDEHYDES)**

*Rozhkova A.*

Odessa I. I. Mechnikov National University, 65082, Dvoryanskaya str., 2, Odessa

There were determined the ways of new supramolecular salts with protonated molecules of nicotinoyl (isonicotinoyl)hydrazone 2-hydroxybenz-(2-hydroxy-1-naphth)aldehydes (L·H) as cations and chlorometallate anions [MCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, where M = Co(II), Zn(II). As a result of self-assembly from systems «L – MCl<sub>2</sub> – HCl – CH<sub>3</sub>OH» regardless of starting reagent molar ratio, hydrazide and aldehyde fragments composition of ligands, there were compounds with identical molar ratio M : Cl : L – Co(Zn) : Cl : L = 1 : 4 : 2 obtained. During the development of the synthesis methodics the volume of solvent and chloride acid concentration was kept in the way to avoid intermediate crystallization of d-metals complexes with corresponding hydrazones.

The composition of obtained compounds [L·H]<sub>2</sub>[MCl<sub>4</sub>]·nCH<sub>3</sub>OH (M = Co, Zn) was identified by a set of elemental analysis methods, conductometry, thermogravimetry. Products of particular thermolysis stages were determined by isothermal maintenance of samples according to TG, DTG and DTA curves (decreasing of mass Δm (±0.5 %) is corresponding with Δm on TG-curves) in combination with further element analysis of chlorine and metals.

It was identified that [L·H]<sub>2</sub>[MCl<sub>4</sub>]·nCH<sub>3</sub>OH dissociate as tri-ionic electrolytes in DMF solutions. Thermolysis of these compounds after desolvation is accompanied by high-temperature (230-320 °C) elimination endo effect of two moles of hydrogen chloride according to reaction: [L·H]<sub>2</sub>[MCl<sub>4</sub>] → 2 L + MCl<sub>2</sub> + 2 HCl (M = Co, Zn).

A set of IR and diffuse reflection (DR) spectroscopy data and measurements of the magnetic susceptibility have determined the structure of the compounds obtained. In their IR spectrums frequencies ν(OH), ν(NH) show almost no change, but ν(C=O) and frequencies of pyridine ring vibration δ(Py) increase by 10 – 15 cm<sup>-1</sup> in comparison to hydrazones (ν(OH) = 3430 – 3420, ν(NH) = 3223 – 3215, ν(C=O) = 1694 – 1662 cm<sup>-1</sup>, δ(Py) = 400, 610, 900 cm<sup>-1</sup> respectively) that indicates the carbonyl groups inclusion to the system of hydrogen bonds and protonation of N<sub>py</sub>.

In visible and near-infrared regions of DR (cobaltates spectrums electronic transitions <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(F) та <sup>4</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1g</sub>(P) are observed, the magnitude of the effective magnetic moments (μ<sub>eff</sub>) at room temperature vary in the interval 4.01 - 4.38 MB. That indicates a tetrahedral structure of polyhedron Co(II) in high spin condition.

The research results confirm that the obtained compounds belong to supramolecular salts. Their creation based on two biologically active components: hydrazones and tetrachlorocomplexes "metals of life" will lead to an increase and spread of the spectrum of their pharmacological action. This opens up possibilities of further use of the obtained compounds in medicine as antimicrobial and antifungal drugs.

## СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ КОМПОЗИТИВ МЕХАНОХІМІЧНИМ ТА УЛЬТРАЗВУКОВИМ МЕТОДАМИ

*Сачук О.В.<sup>1</sup>, Зажигалов В.О.<sup>1</sup>, Щербаков С.М.<sup>2</sup>, Котинська Л.Й.<sup>1</sup>, Гес Н.Л.<sup>1</sup>,  
Милін А.М.<sup>1</sup>, Кізюн О.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України  
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 13; [Slena951@ukr.net](mailto:Slena951@ukr.net)

<sup>2</sup> Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України,  
01601, Київ, вул. Терещенківська 2; [sbarba@ukr.net](mailto:sbarba@ukr.net)

Відомо, що матеріали на основі оксидів титану та цирконію знаходять широке застосування в різних галузях промисловості і техніки: для виготовлення вогнетривів у металургії, скловарінні, конструкціях печей, фотокатализатори, тверді електроліти, електронагрівачі. Застосування нетрадиційних методів – механохімічної (МХО) та ультразвукової (УЗО) обробки дозволяє синтезувати нанорозмірні частинки, одержати нові сполуки та кристалічні фази.

Активацію  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  зразків з молярним співвідношенням оксидів як вихідних компонентів 1:1 було проведено шляхом МХО на повітрі протягом 4 год та УЗО у водному середовищі протягом 2 год.

Дослідження одержаних зразків методом РФА показали, що внаслідок «сухої» обробки відбувається аморфізація діоксиду титану зі структурою рутилу. Рентгенограма соноактивованого зразка демонструє зміну інтенсивності домінуючого рефлексу  $\text{ZrO}_2$  моноклінної модифікації від площини (111), що є результатом ізотропної деформації діоксиду цирконію. Встановлено, що розмелювання  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2=1:1$  зразків веде до зменшення розмірів частинок ( $L$ ) (Таблиця 1), збільшення площі поверхні ( $S_{\text{БЕТ}}$ ) та формування мезопоруватих порошоків.

Таблиця 1.

Деякі властивості  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2=1:1$  композицій

| Параметр                              | вихідний | МХО 4 год | УЗО 2 год |
|---------------------------------------|----------|-----------|-----------|
| $L, \text{нм}$                        | 56       | 32        | 34        |
| $S_{\text{БЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$ | 5        | 9         | 8         |
| $Kd \times 10^2, \text{с}^{-1}$       | 5,6      | 12,4      | 10,7      |

Зміну структурних властивостей  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2=1:1$  зразків та зменшення розмірів частинок внаслідок активації було зафіксовано за допомогою ТЕМ (рис. 1).

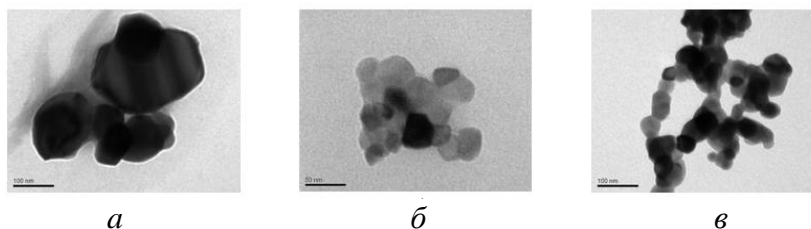


Рис. 1. Мікрофотографії ТЕМ  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2=1:1$  композицій: а – вихідний, б – 4 год МХО, в – УЗО

Показано, що після МХО та УЗО  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2=1:1$  відбувається збільшення фотокаталітичної активності зразків в реакції фотодеградації водного розчину прометрину ( $Kd$ ) під дією УФ-світла (таблиця 1).

Результати досліджень титан-цирконієвих зразків методом ІЧ-спектроскопії показали зникнення смуги поглинання  $\text{Ti-O-O}$  зв'язку на спектрі механоактивованого зразка, що свідчить про аморфізацію фази  $\text{TiO}_2$ .

# СИНЕРГЕТИЧНИЙ ЕФЕКТ ПРИ АДСОРБЦІЇ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ КАТІОННОЇ І НЕЙОННОЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ГРАФІТОВАНОЮ САЖЕЮ

*Семененко Т.С., Кочкодан О.Д.*

Національний університет біоресурсів і природокористування України  
03041, м. Київ, вул. Героїв Оборони, 15; [okochkodan@hotmail.com](mailto:okochkodan@hotmail.com)

Серед органічних сполук, які необхідно вилучати із природних і стічних вод, найбільш поширеними є поверхнево-активні речовини (ПАР). На практиці ми маємо справу не з індивідуальними ПАР, а їх сумішами. Значний науковий та практичний інтерес до цих досліджень зумовлений тим, що у змішених системах появляється новий комплекс неадитивних фізичних і колоїдно-хімічних властивостей. Це зв'язано з проявом синергетичних або антагоністичних ефектів. Розуміння адсорбційних процесів, що відбуваються в таких системах, необхідне для створення ефективних технологічних процесів виділення і концентрування ПАР на твердих поверхнях.

Метою роботи було вивчення поведінки сумішей міцелоутворюючих ПАР різної хімічної природи при адсорбції непористим вуглецевим сорбентом.

В якості об'єктів дослідження використали катіонну і нейонну поверхнево-активні речовини: гексадецилпіридиній бромід (ГДПБ) і оксиетильований октилфенол зі ступенем оксиетильовання 9-10 Тритон Х-100 (ТХ-100). Розчини сумішей ПАР готували змішуванням розчинів індивідуальних ПАР з однаковою молярною концентрацією. Мольна доля ТХ-100 в суміші складала 0,3; 0,5 і 0,7. В якості сорбента використали графітовану сажу з ефективною питомою поверхнею 130 м<sup>2</sup>/кг.

З використанням підходу Рубена-Розена [1,2] було розраховано склад змішаних адсорбційних шарів, а також параметри міжмолекулярної взаємодії ПАР в змішаних адсорбційних шарах, що показують ступінь відхилення системи від ідеальної поведінки.

В досліджених системах виявлені ефекти негативного відхилення від ідеальної поведінки при формуванні змішаних адсорбційних шарів. Негативні величини параметрів взаємодії свідчать про посилене притягання компонентів суміші в змішаних адсорбційних шарах.

Проведені розрахунки показали, що адсорбційний шар містить більше молекул ТХ-100, ніж ГДПБ, при мольних долях його в розчині 0,5 і 0,7. Це зумовлено вищою поверхневою активністю нейонної ПАР порівняно з катіонною. Доля ТХ-100 в адсорбційному шарі зростає при збільшенні його мольної доли у вихідному розчині.

Встановлено, що в області рівноважних концентрацій, що не перевищують критичну концентрацію міцелоутворення ПАР, сумарна адсорбція суміші ГДПБ і ТХ-100 на графітованій сажі вища за адсорбцію індивідуальних речовин.

Таким чином, в результаті проведених досліджень для розчинів бінарних сумішей ГДПБ/ТХ-100 виявлено синергетичний ефект при адсорбції на межі поділу фаз водний розчин – твердий сорбент. Встановлено, що склад змішаних адсорбційних шарів залежить від відносного вмісту компонентів суміші у вихідному розчині. Негативні значення параметрів взаємодії вказують на помітно виражену асоціативну взаємодію між ПАР йонної та нейонної природи в змішаному адсорбційному шарі.

## Література:

[1]. Milton J. Rosen and Shireen B. Sultana. The interaction of Alkylglycosides with Other Surfactants. *J. Colloid. Interface Sci.*, **2001**, 238, 528–534.

[2]. Milton J. Rosen, Qiong Zhou. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation. *Langmuir*, **2001**, 17, 3532–3537.

## REOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF FOOD-GRADE EMULSION-BASED SYSTEMS FOR DELIVERY OF VITAMIN D

*Semikova D., Leshchuk E., Aksonova E., Gubsky S.*

Kharkiv State University of Food Technology and Trade

61051, Kharkiv, 333 Klochkiwska Str.; [s.gubsky@hduht.edu.ua](mailto:s.gubsky@hduht.edu.ua)

Vitamin D is a fat-soluble vitamin. Analysis of statistical medical data has shown the important role of this vitamin in the regulation of the immune system in viral infections. Recent review [1] present preliminary evidence of a link between vitamin D deficiency in humans and the severity of COVID-19 disease. Since vitamin D deficiency is a widespread health problem, functional foods fortified with this vitamin have been attracting more and more consumer attention around the world in recent years. The fortification of food with vitamin D has several limitations because this group of fat-soluble compounds may degrade or undergo undesirable changes during technologic processing and storage of food.

The purpose of this study was to investigate emulsions for vitamin D delivery in commercial foods. Oil-in-water emulsions stabilized by mixture of various proteins: whey protein isolate, skimmed milk powder and vegan protein isolate as emulsifiers and carboxymethylcellulose as thickening agent were used.

The shear stress  $\tau$  and apparent dynamic viscosity  $\eta$  of the emulsions in the wide range of shear rates  $\dot{\gamma}$  were experimentally determined. By approximating experimental flow curves using the power-law model, the values of the consistency coefficient and flow behavior index were obtained, which made it possible to classify the emulsions as systems with pseudoplastic flow. Within the framework of the structural approach, the rheological data were analyzed on the basis of the generalized rheological model of Casson [2]:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$$

where values  $\tau_c^{1/2}$ ,  $\chi$ ,  $\eta_c^{1/2}$  – are integral characteristics of a structured emulsions.

The contributions to the process of viscous flow calculated from the experimental data from the integral characteristics of associates of droplets and individual particles during their hydrodynamic interaction made it possible to explain the effect of changing the viscosity of emulsions from the nature of the emulsifier used. The zeta potential values and size distribution of particles (Fig. 1) determined by the dynamic light scattering method indicate the existence of a strong repulsive force as a factor for the stability of emulsions.

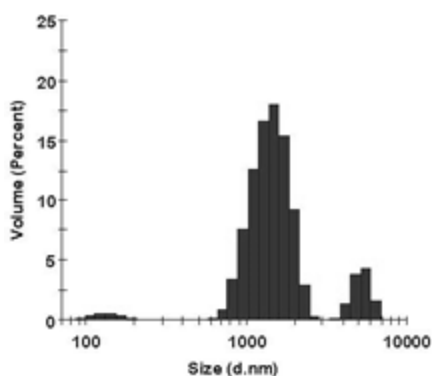


Fig. 1. Particle size distributions of emulsions

The sign of the potential and its magnitude indicate the process of adsorption on the surface of fat droplets molecule of protein. The presence of a peak of flocculated particles in the histograms of the particle size distribution is explained by the presence of non-adsorbing polysaccharides, which are capable of the generation of aggregated emulsion structures through depletion flocculation. Regardless of the choice of the type and nature of the protein emulsifier - animal or plant origin, all studied systems were stable and can be considered for use as emulsion-based delivery systems of vitamin D.

The resulting emulsions can be used as a basis for the production of vitamin D-fortified foods, in particular for dairy products.

### Література:

[1] Ye K., et al. *J. Am. Coll. Nutr.*, **2020**, 0 (0), 1–8.

[2] Kirsanov E.A., Matveenkov V.N. *Liq. Cryst. their Appl.*, **2008**, 1 (23), 14–23.

## ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ $\text{Yb}^{3+}$ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ОКСИДНИХ ФАЗ ТИПУ ПЕРОВСКИТУ

*Широков О.В.<sup>1</sup>, Лобунець Т.Ф.<sup>1</sup>, Чудінович О.В.<sup>1,2</sup>, Рагуля А.В.<sup>1</sup>*

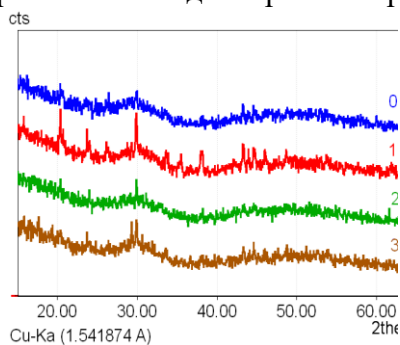
<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, Україна; [shyrovav@gmail.com](mailto:shyrovav@gmail.com)

<sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», пр-т Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

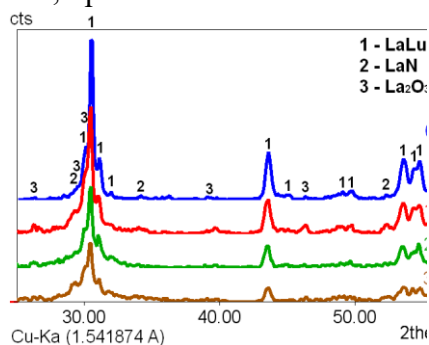
Зважаючи на постійне розширення галузі застосування функціональної кераміки, вчені постійно працюють над отриманням нових матеріалів, технології яких пов'язані з синтезом прекурсорів та наступним термічним їх розкладом. Для орієнтування частинок нанопорошків складних оксидних фаз зі структурою типу перовскиту використовують допуючі елементи (такі як  $\text{Yb}^{3+}$ ), які мають власний магнітний момент.

Дослідження прекурсорів, отриманих методом гетерогенного осадження з нітратних розчинів РЗЕ ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) у розчині аміаку з сечовиною, показали, що не залежно від вмісту  $\text{Yb}^{3+}$  вони є нанодисперсні, мезопористі аморфні порошки з незначним вмістом кристалічної фази гідрокси-карбонату лантана з питомою поверхнею від 40 до 200  $\text{m}^2/\text{г}$ . При застосуванні 1 %  $\text{Yb}^{3+}$  утворюється однорідно порисний прекурсор з великим значенням питомої поверхні  $S_{\text{ВЕТ}}$  (121,28  $\text{m}^2/\text{г}$ ) та значним об'ємом мезопор, середній розмір яких складає 9–10 нм. Підвищення вмісту  $\text{Yb}^{3+}$  до 3% призводить до отримання прекурсорів меншої пористості, але більш тонкої структури: питома поверхня  $S_{\text{ВЕТ}}$  зменшується до 39,82  $\text{m}^2/\text{г}$ , а середній розмір мезопор до 5,9 нм. Таким чином, вміст іонів  $\text{Yb}^{3+}$  при синтезі впливає на порову будову прекурсорів, а їх фазовий склад при цьому практично не змінюється.

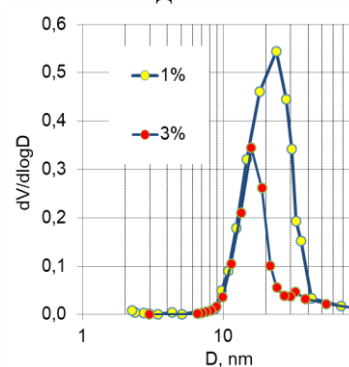
Нанопорошки, отримані термічним розкладом синтезованих прекурсорів, також є нанодисперсними, мезопористими з  $S_{\text{ВЕТ}}$  35–12  $\text{m}^2/\text{г}$  і складаються переважно з фази типу перовскиту та  $\text{La}_2\text{O}_3$  і  $\text{LaN}$ . При підвищенні вмісту  $\text{Yb}^{3+}$  до 3% рентгенівська щільність нанопорошків збільшується з 8,22 до 8,28  $\text{г}/\text{см}^3$ . Тобто, підвищення вмісту  $\text{Yb}^{3+}$  при синтезі прекурсорів для їх подальшого термічного розкладання сприяє отриманню щільноупакованих одноріднопористих нанопорошків. Таким чином, вміст  $\text{Yb}^{3+}$  впливає на морфологію отриманих нанодисперсних порошків, практично не змінюючи їх фазовий склад.



Дифрактограми прекурсорів



Дифрактограми нанопорошків



Розподіл мезопор



## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЇ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В БІНАРНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ

*Шитіков А.А., Ніконова В.В.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [aashytikov@gmail.com](mailto:aashytikov@gmail.com)

При дослідженні процесів масопереносу в бінарних молекулярних розчинах числені експериментальні дані [1] показують немонотонну залежність коефіцієнта взаємодифузії від концентрації розчиненої речовини. Такий феномен можна пояснити нерозривністю процесів дифузії й протікання квазіхімічних реакцій між компонентами розчинів – процесів комплексоутворення, що відбуваються безперервно через малий час життя утворених комплексів та без зміни хімічної структури речовин [2].

Програмно реалізовано модель взаємодії двох молекулярних речовин при їхній взаємодифузії та комплексоутворенні. Маса молекул, їхні розміри, кількість, вплив гравітації, міжмолекулярні відстані та час існування молекулярних комплексів виступають основними параметрами досліджуваних систем.

Представлена модель дає можливість кількісно та якісно розрахувати характер взаємодії та дифузії речовин з різними характеристиками в 2-ох режимах роботи:

- 3-D моделювання дифузії речовин та 2-D моделювання кількості молекулярних комплексів;
- накопичення бази даних статистичними результатами моделювання (десятки та сотні тисяч ітерацій) та автоматична генерація аналітичних виразів, що характеризують досліджувані процеси комплексоутворення (злипання) молекул.

Розроблений програмний комплекс можна використовувати для перевірки теорій дифузії та пов'язаних з нею процесів без проведення витратних натурних експериментів. [3] та аналізу поведінки компонент розчину при взаємній дифузії речовин з широким спектром їхніх характеристик [4].

Подальшим кроком удосконалення подібного моделювання може стати врахування різного типу комплексів та дослідження тернарних розчинів, врахування градієнтів температури та тиску тощо.

### Література

[1] Winkelmann, J. Diffusion in Gases, Liquids and Electrolytes., V. 15; Springer: Verlag GmbH Germany, 2018.

[2] Obukhovskiy, V.V., Kutsyk, A.M., Nikonova, V.V., Ilchenko, O.O. Nonlinear diffusion in multicomponent liquid solutions. *Phys. Rev. E.*, **2017**, 95 (2), 022133-1–022133-11.

[3] Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М. Статистическая физика. Ч. 1, 5-е изд.; Физматлит, М, 2005.

[4] Гладкий, А.В., Богаенко, В.А. Моделирование переноса загрязнений в атмосфере с использованием параллельных вычислений. *Управляющие системы и машины*, **2014**, 6, 18–26.

# ВПЛИВ ПРИРОДИ ЦІАНОАРГЕНТАТНОГО МІСТКУ НА СПІНОВИЙ ПЕРЕХІД В 2D АНАЛОГАХ КЛАТРАТИВ ГОФМАННА НА ОСНОВІ 2-ЕТИЛПІРАЗИНУ

*Сиренко В.Ю.<sup>1</sup>, Шова С.<sup>2</sup>, Шилін С. І.<sup>1</sup>, Гуральський І.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [valerii\\_sirenko@univ.kiev.ua](mailto:valerii_sirenko@univ.kiev.ua)

<sup>2</sup> Інститут Макромолекулярної хімії «Петру Поні», Румунія,  
700487, Яси, алея Грігоре Гіка Вода, 41-А

Серед різноманітних сполук-перемикачів саме комплекси зі спіновим переходом (СП) вирізняються унікальною варіабельністю характеристик переходу між двома і більше станами. Така варіабельність, в першу чергу, пов'язана з наявністю великої кількості органічних та неорганічних лігандів, придатних для синтезу цільових координаційних каркасів. Класичний СП відомий для  $3d^4$ – $3d^7$  комплексів перехідних металів і полягає в реорганізації електронної структури під впливом температури, тиску, прикладання магнітного поля, опромінення світлом або сорбції гостьових молекул. Досягнення в області практичного застосування комплексів зі СП включають створення бістабільних наноматеріалів, композитів, електричних та механічних пристроїв, мікротермометрів і хімічних сенсорів.<sup>1</sup>

Важливе місце серед всіх сполук зі СП посідають аналоги клатратів Гофманна. Вони характеризуються універсальними підходами до їх синтезу, високою стійкістю комплексів, великою кількістю придатних лігандів і можливістю модифікувати СП завдяки гостьовому ефекту.<sup>2</sup> Нами було отримано дві нові координаційні сполуки  $Fe^{II}$ :  $[Fe(2\text{-етилпіразин})_2\{Ag(CN)_2\}_2]$  (**1**) і  $[Fe(2\text{-етилпіразин})_2\{Ag(CN)_2\}\{Ag_2(CN)_3\}]$  (**2**). Залежність спінового стану від температури в даних сполуках було досліджено за допомогою магнетометрії та Мессбауерівської спектроскопії. Було показано, що для комплексу **1** спостерігається різкий одноетапний спіновий перехід при  $T_{1/2\uparrow} = 243$  К та  $T_{1/2\downarrow} = 233$  К з петлею термічного гістерезису  $\Delta T = 10$  К (рис. 1). Водночас, введення групи  $[Ag_2(CN)_3]$  в комплекс **2** суттєво впливає на характеристики СП. Для сполуки **2**, як і для сполуки **1**, спостерігається різкий одноетапний спіновий перехід, але за помітно нижчих температур ( $T_{1/2\uparrow} = 191$  К та  $T_{1/2\downarrow} = 188$  К) і зі значно вужчою петлею гістерезису  $\Delta T = 3$  К (рис. 1).

Таким чином, нами було показано можливість застосування ціаноаргентатних містків різної природи для дизайну нових координаційних сполук зі СП, а також продемонстровано значний вплив природи ціаноаргентатного містку на СП в 2D аналогах клатратів Гофманна.

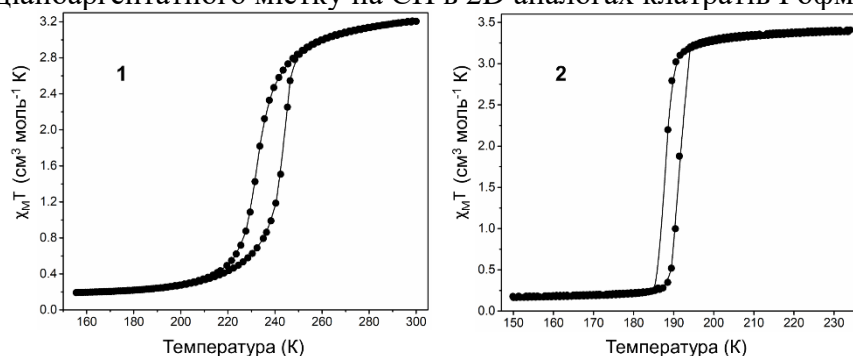


Рис. 1. Температурнозалежні магнітні властивості для комплексів **1** і **2**.

- [1] Gamez, P.; Costa, J. S.; Quesada, M.; Aromí, G. Iron Spin-Crossover Compounds: From Fundamental Studies to Practical Applications. *Dalt. Trans.* **2009**, 38, 7845–7853.
- [2] Muñoz, M. C.; Real, J. A. Thermo-, Piezo-, Photo- and Chemo-Switchable Spin Crossover Iron(II)-Metallo-cyanate Based Coordination Polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (17–18), 2068–2093.

# ПРОСТІ ЕМПІРИЧНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ПИТОМОЇ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ І СКЛАДУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

*Томак В.О., Єфимов П.В.*

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

[vicktortomak@ukr.net](mailto:vicktortomak@ukr.net); [pavel.v.efimov@karazin.ua](mailto:pavel.v.efimov@karazin.ua)

Електрична провідність (ЕП) є одним з найбільш важливих, специфічних і добре вивчених властивостей водних розчинів електролітів. Незважаючи на це теоретичний опис ЕП обмежений лише вузьким концентраційним інтервалом розбавлених розчинів. Для більш концентрованих систем доводиться задовольнятися лише емпіричними залежностями. Найбільш часто використовується рівняння концентраційної залежності питомої ЕП Casteel-Amis, що містить чотири підгінних параметри, а з урахуванням температури, наприклад, в модифікації de Diego et al. вісім, що істотно обмежує його практичне використання. Така ж ситуація з аналогічними рівняннями, наприклад, Фіалкова і співр. Цікавим підходом є опис приведеної ЕП від приведеної концентрації у вигляді ізоморфних поліномів (Щербаков і співр.). Слід зазначити, що у всіх випадках рівняння припускають охоплення усього концентраційного інтервалу.

У даній роботі зроблена спроба знайти компроміс між простотою емпіричного рівняння і шириною охоплюваного їм концентраційного інтервалу. Аналіз літературних даних показав, що практично для всіх досить розчинних сильних електролітів спостерігається інтервал концентрацій, де добре виконується проста емпірична залежність питомої ЕП від масової долі електроліту. Залежність являє собою параболу і в наведених величинах виглядає як

$$\frac{\kappa}{\kappa^*} = 2 \frac{\omega}{\omega^*} - \left(\frac{\omega}{\omega^*}\right)^2,$$

де параметрам з астеріском відповідають значення в точці максимуму гіпотетичної параболи. Інтервал концентрацій, де виконується параболічна залежність варіює для різних електролітів (типово 0.4 – 2 моль/кг) і може не накривати реальний максимум ЕП, наприклад, для розчинів кислот. В цьому випадку екстремальні значення потрібно розглядати як підганяючі параметри. Температурні залежності екстремальних параметрів близькі до лінійних і добре апроксимуються рядом двопараметричних моделей. Комбінуючи отримані залежності нами запропоновано кілька простих рівнянь політерм параболічної концентраційної залежності питомої ЕП, визначені параметри і концентраційні інтервали застосовності для широкого кола електролітних розчинів.

# ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛЯРНOSTІ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

*Волканова А.О., Кійко С.М.*

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
61022, Харків, пл. Свободи, 4; [anna.volkanova151013@gmail.com](mailto:anna.volkanova151013@gmail.com)

Поліетиленгліколі (*PEG*) викликають значний інтерес як “environmentally friendly solvents” завдяки тому, що вони мають низький тиск пари. Прототипом для дослідження *PEG* служить *EG*, що також широко застосовується в якості кріоагенту та антифризу, теплоносія, в синтезі різноманітних полімерів та фармацевтичних препаратів.

Для дослідження фізико-хімічних властивостей *EG*, зокрема полярності, застосовують сольватохромні зонди: барвник Рейхардта (*Ind 1*) [1] та барвник Нанді (*Ind 2*) [2].

Завдяки своїй цвіттер іонній структурі сольватохромна поведінка барвників значно залежить від здатності розчинника утворювати водневі зв'язки. Сольватація *Ind 1* молекулами розчинників відбувається виключно за фенолятним атомом кисню. *Ind 2* має два сольватаційних центра – фенолятний атом кисню в основному стані та нітрогрупи у збудженому. Нітрофрагмент молекули у збудженому стані може ефективно сольватуватися полярними розчинниками з невеликими лінійними розмірами молекул, наприклад водою, що підтверджено експериментально [2].

В даній роботі були досліджені бінарні суміші на основі *EG* для 6 розчинників з різними донорно-акцепторними властивостями (Рис. 1 А-Ф).

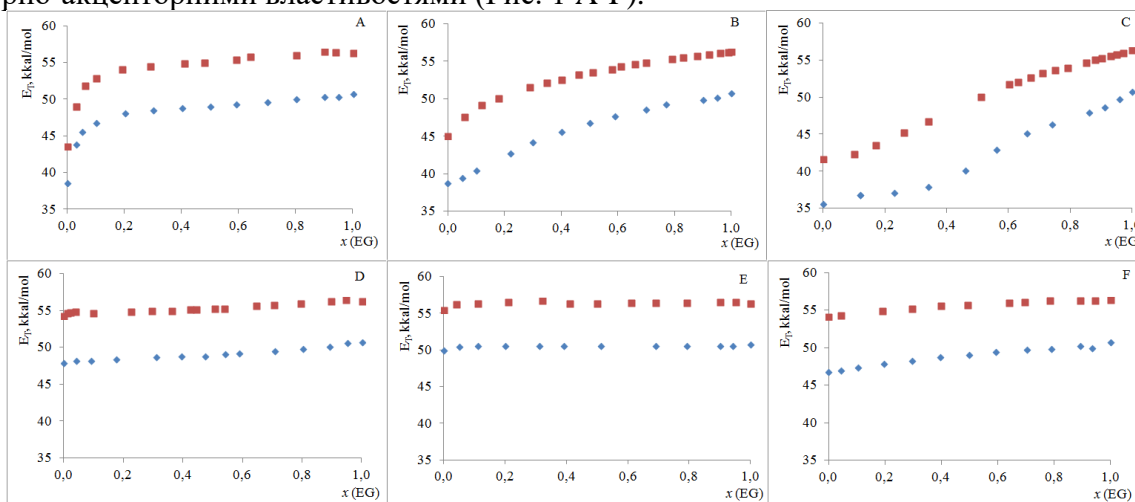


Рис. 1 Залежності  $E_T$  (◆) та  $E_T(30)$  (■) від мольної частки *EG* в бінарних сумішах з:  
А) ацетоном (*AC*); В) *DMSO*; С) *HMPTA*; D) *DEG*; Е) *MeOH*; F) *N-MFA*

Отримані залежності вказують на те, що сольватація молекул зонду значно залежить від донорно-акцепторних властивостей розчинників. *EG* є ефективним як донором, так і акцептором водневого зв'язку, тому в сумішах з апротонними розчинниками сольватація обох зондів відбувається лише молекулами *EG* майже на всій області складів (*AC*, *DMSO*). В той же час для розчинників із зіставною донорною здатністю адитивність спостерігається на всій області складів (Рис. 1 С-Ф).

[1] Machado V.G., Stock R.I., Reichardt C. Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10429–10475.

[2] Nandi L., Facin F., Marini V.[et.al.] Nitro-Substituted 4-[(Phenylmethylene)imino]phenolates: Solvatochromism and Their Use as Solvatochromic Switches and as Probes for the Investigation of Preferential Solvation in Solvent Mixtures. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 10668-10679.

## ПРО ПОВІЛЬНІ СТАДІЇ РЕАКЦІЙ *n*-АЛКАНІВ У СИСТЕМІ Mn(III)/Mn(II)–СІРЧАНА КИСЛОТА

Волкова Л.К.<sup>1</sup>, Новохатько А.О.<sup>2</sup>, Опейда Й.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України;

[volkovalk@gmail.com](mailto:volkovalk@gmail.com)

<sup>2</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л. М. Литвиненка НАН України; [opeida\\_i@yahoo.co.uk](mailto:opeida_i@yahoo.co.uk)

Один з підходів до встановлення механізмів активації насичених вуглеводнів (RH) в їх реакціях з окисниками є кінетичне дослідження лімітуючих стадій і впливу на їх швидкість будови RH, кислотності середовища, температури та інше [1-2]. В даній роботі використали результати [1] щодо субстратної селективності  $k_{\text{відн}}$  (відношення експериментальних констант швидкості  $k_{\text{відн}} = k(\text{RH})/k(n\text{-C}_8\text{H}_{18})$  для реакцій *n*-алканів ряду C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> у сірчано-кислих розчинах Mn(III)/Mn(II); та їх характеристики ( $X_{\text{alk}}$ ): кількість вторинних (*втор.*) зв'язків C–H,  $n(\text{CH})_{\text{sec}}$ ; їх відношення до кількості всіх зв'язків C–H,  $n(\text{CH})_{\text{sec}}/n(\text{CH})_{\text{all}}$ , позначено  $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ ; і потенціали іонізації (табл. 1). В якості тестів на природу повільних стадій розглянуто кореляції субстратної селективності з  $X_{\text{alk}}$ . Більш точне виконання лінійної залежності субстратної селективності від  $n(\text{CH})_{\text{sec}}$  свідчить про гомоліз зв'язку C–H; з  $I$  – про домінування відриву електрона. Для гомолізу C–H з принципу адитивності маємо:

$$k_{\text{відн}} = k(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}} + k(\text{S})_{\text{відн}}, \quad \text{тоді} \quad k(\text{S})_{\text{відн}} = k_{\text{відн}} - k(\text{C}_2\text{H}_6)_{\text{відн}}, \quad (1)$$

де  $k(\text{S})_{\text{відн}}$  – відносна константа, що обумовлена *втор.* зв'язками C–H, для етану  $k(\text{S})_{\text{відн}} = 0$ .

Таблиця 1. Величини  $k_{\text{відн}}$ ,  $k(\text{S})_{\text{відн}}$  для реакцій *n*-алканів у розчинах Mn(III)/Mn(II)–90% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 90°C; а також величини нахилу (*a*) і коефіцієнта R<sup>2</sup> для лінійної, R<sup>2</sup> – для експоненціальної залежностей  $k_{\text{відн}}$ ,  $k(\text{S})_{\text{відн}}$  і  $\lg k_{\text{відн}}$ ,  $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$  від характеристик *n*-алканів, потенціали іонізації  $I$  у кДж/моль

| RH   | $n_{\text{sec}}$ | $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ | $I$            | $k_{\text{відн}}$               | $k(\text{S})_{\text{відн}}$ | RH  | $n_{\text{sec}}$ | $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ | $I$            | $k_{\text{відн}}$               | $k(\text{S})_{\text{відн}}$ |
|--|------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|-----------------------------|---|------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------|-----------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 0                | 0                               | 1116           | 0,103                           | 0,00                        | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 10               | 0,62                            | 958            | 0,77                            | 0,67                        |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>   | 6                | 0,50                            | 992            | 0,47                            | 0,37                        | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 12               | 0,67                            | 946            | 1*                              | 0,9                         |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   | 8                | 0,57                            | 978            | 0,57                            | 0,47                        | *константа 1-го порядку $k_1 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .  |                  |                                 |                |                                 |                             |
| Параметри лінійних (* експоненціальних) залежностей субстратної селективності від $X_{\text{alk}}$ |                  |                                 |                |                                 |                             |   |                  |                                 |                |                                 |                             |
| $k_{\text{відн}} - X_{\text{alk}}$ 1-й ряд; $k(\text{S})_{\text{відн}} - \text{EХ}$ , 2-й ряд      |                  |                                 |                |                                 |                             | $\lg k_{\text{відн}} - X_{\text{alk}}$ , 1-й ряд; $\lg k(\text{S})_{\text{відн}} - \text{EХ}$ , 2-й ряд |                  |                                 |                |                                 |                             |
| $n(\text{CH})_{\text{sec}}$  |                  | $I$                             |                | $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ |                             | $n(\text{CH})_{\text{sec}}$   |                  | $I$                             |                | $n_{\text{sec}}/n_{\text{all}}$ |                             |
| <i>a</i>   | R <sup>2</sup>   | – <i>a</i>                      | R <sup>2</sup> | <i>a</i>                        | R <sup>2</sup>              | <i>a</i>  | R <sup>2</sup>   | – <i>a</i>                      | R <sup>2</sup> | <i>a</i>                        | R <sup>2</sup>              |
| 0,07   | 0,971            | *                               | 0,997          | *                               | 0,987                       | 0,08  | 0,969            | 0,009                           | 0,997          | 1,4                             | 0,987                       |
| 0,07   | 0,971            | *                               | 0,994          | *                               | 0,970                       | 0,07  | 0,995            | 0,008                           | 0,992          | 2,4                             | 0,970                       |

У табл.1 (нижня частина) наведено параметри кореляцій, які найбільш точно описують залежності серед перевірених лінійної, експоненціальної й логарифмічної. В координатах  $k_{\text{відн}}$  і  $\lg k_{\text{відн}}$  (1-й ряд) найвищий коефіцієнт детермінації R<sup>2</sup> для залежності  $\lg k_{\text{відн}} = a \cdot I + b$ , що може відповідати переносу електрона в лімітуючій стадії Точність кореляції з  $n(\text{CH})_{\text{sec}}$  не змінюється при переході від  $k_{\text{відн}}$  до  $k(\text{S})_{\text{відн}}$  і значно зростає – від  $\lg k_{\text{відн}}$  до  $\lg k(\text{S})_{\text{відн}}$  (2-й ряд), що свідчить про конкурентну лімітуючу стадію – гомоліз C–H. Цей висновок підтверджує гіпотезу [1] щодо утворення, внаслідок окислення сірчаної кислоти марганцем(III), радикала HSO<sub>4</sub><sup>•</sup>, який відриває H-атом від C–H, що забезпечує низьку субстратну селективність.

### Література:

[1] Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наук. думка, **1985**, 248 с.

[2] Волкова Л.К., Опейда И.А. Влияние кислотности среды на скорость реакций окислительной функционализации углеводородов в серноокислотных растворах. *Кинетика и катализ*, **2020**, 61 (4), 509-519.



## КОМПОЗИЦІЯ НА ОСНОВІ ЖОВТОЇ ГЛИНИ ДЛЯ ДОГЛЯДУ ЗА ВОЛОССЯМ

*Вовк О.Ф.<sup>1</sup>, Мурланова Т.В.<sup>1</sup>, Ничипорук Ю.М.<sup>2</sup>, Козакевич Р.Б.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Національний університет «Києво-Могилянська академія»

04070, Київ, вул. Сковороди, 2; [t.murlanova@ukma.edu.ua](mailto:t.murlanova@ukma.edu.ua)

<sup>2</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 02000, Київ, вул. Генерала Наумова 17

На сьогодні споживчий ринок України потребує якісної, надійної та безпечної продукції для догляду за волоссям. Продукція на основі натуральних природних компонентів є екологічно чистою, абсолютно безпечною та високоякісною, адже не містить хімічних домішок у вигляді сульфатів та парабенів.

Косметична глина відома з давніх давен, проте вона і досі часто використовується для лікування багатьох шкірних захворювань та профілактики. Особливої уваги заслуговують засоби догляду за волоссям на основі глини, що останнім часом набувають все більшої популярності.

Жовта глина є ефективним сорбентом, тому вона перспективна для використання у косметичних засобах, основною функцією яких є очищення [1]. Сорбційні властивості глини полягають у здатності поглинати токсичні речовини як рідкі, так і газоподібні, неприємний запах і різного роду виділення, зневоднюючи їх, у свою чергу, збагачуючи дерму киснем [2]. Наявність у складі глини мінералів поліпшує якість та структуру волосся, що сприяє його зміцненню. Така властивість сприяє підвищенню безпечності косметичного засобу, адже дозволяє уникнути додавання поверхнево-активних речовин.

Основними фізико-хімічними характеристиками глини, які мають контролюватися для її подальшого застосування в косметології є: мінеральний склад, рН, вміст важливих мікроелементів, наявність частинок здатних здійснювати м'яку скрабуючу дію, реологічні властивості при змішуванні з водою, адсорбційні та ліпофільні властивості, що проявляються у здатності вбирати шкірне сало.

Для привабливості косметичного продукту важливими факторами виступають також колір і аромат. Тому до шампунів можуть додавати ароматичні й ефірні олії, екстракти, настої чи відвари рослин, вітаміни, барвники та інші біологічно активні речовини.

В ході дослідження була використана жовта глина (каолінова), що являє собою суміш оксидів кремнезему та алюмінію з невеликими домішками калію та феруму. Завдяки своїй адсорбційній здатності жовта глина здатна до зв'язування біологічно активних речовин та виступати як основа для створення композицій. На основі жовтої глини методом механохімічної активації було створено 3 види композицій наступного складу: жовта глина/чебрець (K1), жовта глина/чебрець/A300 (K2), жовта глина/чебрець/діатоміт (K3).

Метою даної роботи було проаналізувати та дослідити фізико-хімічні властивості жовтої азовської глини та композицій для догляду за волоссям на її основі.

З композиціями на основі жовтої глини, трави чебрецю та кремнезему було проведено ряд досліджень на виділення біологічно активних речовин, а саме: виділення антоціанів, вітаміну С, хлорофілу а і b та каротиноїдів. Концентрації даних пігментів визначали спектрофотометрично, адже кожному пігменту у різних розчинниках відповідає своя довжина хвилі. Так, виділення антоціанів та вітаміну С проводили у 1% розчині HCl при довжині хвилі для першого 510 нм та другого – 265 нм. Хлорофіл а і b та каротиноїди визначали у 96% розчині етанолу при довжинах хвиль, відповідно, 665 нм, 649 нм та 449 нм. Було виявлено, що вивільнення як антоціанів, так і хлорофілів найкраще проявляється для композиції жовта глина/чебрець/діатоміт (K3). Показники вивільнення біологічно активних речовин цією композицією склали: антоціани 0,925 мг/г, хлорофіл а 0,078 мг/г, хлорофіл b 0,161 мг/г. Найменш ефективно вивільнення досліджуваних пігментів спостерігалось для зразків чистої трави чебрецю, а також композиції жовта глина/чебрець/A300 (K2).

Відповідно до вимог ДСТУ 4315:2004 «Засоби косметичні для очищення шкіри та волосся. Загальні технічні умови» показник рН для косметичних засобів, а особливо шампунів,



має важливе значення і має бути в межах 3,5-8,5 [3]. Водневий показник для волосся та шкіри голови є в межах 5,5-6,5 і якщо кислотність засобу для догляду за волоссям суттєво відрізняється від цього значення, то для регулювання кінцевого рН косметичних засобів можуть додавати кислоти або основи.

Визначення рН середовища 2 % суспензії жовтої глини, а також композицій на її основі проводили при кімнатній температурі  $20 \pm 2$  °С. рН глини, висушеної при 150 °С, яку й використовували для створення композицій, складав 9,42. рН суспензій композицій на її основі складу жовта глина/А300/чебрець мав показник 6,92, жовта глина/діатоміт/чебрець – 6,82, жовта глина/чебрець – 6,98, а чебрець у чистому вигляді має показник кислотності 6,59. Таким чином рН суспензії чистої жовтої глини є слабо лужним, але за рахунок додавання супутніх компонентів до композиції для догляду за волоссям рН буде близьким до нейтрального, а біологічно активна добавка порошку чебрецю має також роль кислоторегулюючої.

У ІЧ-спектрах всіх досліджуваних зразків спостерігається інтенсивна смуга характерна для Si-O-Si  $1024 \text{ cm}^{-1}$ , що є важливою діагностичною характеристикою каолінових глин. Також наявні слабші смуги при  $1104 \text{ cm}^{-1}$  та  $924 \text{ cm}^{-1}$ , що притаманні валентним коливанням Si-O-Si та Al-O(H), відповідно. Деформаційні коливання Si-O характеризуються областю  $470\text{-}430 \text{ cm}^{-1}$ .

Важливою характеристикою жовтої глини, як компонента косметичних композицій, є її здатність проявляти антибактеріальну дію щодо грампозитивних та грамнегативних бактерій (*Staphylococcus aureus* (стафілокок золотистий), *Klebsiella pneumoniae* (пневмонійна паличка), *Pseudomonas aeruginosa* (синьогнійна паличка) [4]. Природні антибактеріальні властивості жовтої глини подовжать терміни зберігання косметичних засобів на її основі та сприятимуть кращому очищенню волосся, в тому числі і від бактерій.

За результатами державної санітарно-епідеміологічної експертизи жовта глина також допущена до застосування як компонент профілактично-оздоровчих засобів, про що свідчить сертифікат якості.

З отриманих результатів можна зробити висновки, що жовта глина здатна зв'язувати та утримувати біологічно активні речовини в складі своєї композиції, а потім поступово вивільняти їх в процесі використанні косметичного засобу, а також проявляти адсорбційну здатність до компонентів полярної та неполярної природи. З досліджених композицій найбільш ефективною є жовта глина/чебрець/діатоміт (К3), оскільки вона підвищує біодоступність біологічно активної речовини трави чебрецю. Всі композиції на основі жовтої глини та чебрецю мають збалансований рН, що ідеально підходить для догляду за шкірою голови та волоссям. Вищеперераховані властивості роблять жовту глину ідеальним компонентом косметичних засобів для догляду за жирною та проблемною шкірою.

### Література:

- [1] ДСТУ 2472:2006. Продукція парфумерно-косметична. Терміни та визначення понять. [Чинний від 2007-07-01]. К.: Держстандарт України, **2008**. – 70 с.
- [2] Глина: Экологический, медико-биологический и культурный аспекты / [И. С. Чекман, А. О. Сырвая, В. А. Макаров та ін.]. – Киев, Харьков, **2017**. – 173 с.
- [3] ДСТУ 4315:2004. Засоби косметичні для очищення шкіри та волосся. [Чинний від 2004-07-05]. Київ, **2005**. 12 с. (Загальні технічні умови).
- [4] I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu. I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 586, **2020**, ISSN 0927-7757, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124238>.

## МЕТАЛОКСИДНІ НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ КАТАЛІТИЧНИХ КОНВЕРТОРІВ

Інди́ков С.М., Сахне́нко М.Д., Караку́ркчі Г.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

61002, Харків, вул. Кирпичова, 2; [anyutikukr@gmail.com](mailto:anyutikukr@gmail.com)

Одним з найбільш перспективних напрямів впровадження та застосування нанотехнологій у хімічному матеріалознавстві та хімічних технологіях є широке застосування каталітичних матеріалів. Це сприяє створенню енерго-, ресурсо- та матеріалоощадних технологій, що покликані забезпечити енергетичну, економічну та екологічну безпеку держави. Особливо актуальними та затребуваними такі технології є для функціонування каталітичних конверторів подвійного призначення [1], що забезпечують знешкодження техногенних токсикантів та безпечні умови функціонування структур сектору безпеки і оборони, а також цивільного населення в зонах розміщення потенційно небезпечних об'єктів. Використання каталітичних процесів вимагає мінімального обладнання, що дозволяє їх автономне застосування на об'єктах без доступу до електрики. Саме цей фактор є визначальним для впровадження означеного підходу у технології подвійного призначення.

За аналізом наявних технічних рішень встановлено, що поширені каталітичні матеріали на носіях із  $Al_2O_3$  схильні до перегріву, застосування інших металевих носіїв вимагає створення високорозвиненої поверхні та забезпечення адгезії каталітичного шару, а поширені каталітичні матеріали на основі платинідів є високовартісними [2]. Серед альтернативних фотокаталітичних матеріалів розповсюджені композити, але більшість методів їх створення досить енерговитратні. Тому метою роботи було визначено розробку способу одержання високоефективних багатофункціональних покриттів для каталітичних конверторів знешкодження синтетичних і техногенних токсикантів з метою облаштування фільтровентиляційних систем стаціонарних об'єктів і пересувних транспортних засобів з метою зменшення кількості їх викидів.

Широкі можливості щодо вирішення поставленої задачі надає застосування методу плазмо-електролітного оксидування (ПЕО) вентильних металів, зокрема титану. Запропонований спосіб синтезу дозволяє створювати на оброблюваній поверхні металоксидні наноконкомпозити різного складу з можливістю варіювання *in situ* розміру дисперсної фази від мезо- до нанорозмірної, що суттєво впливає на топографію і вміст легувальних компонентів [3].

Під час досліджень встановлено, що матеріал металу-носія (оброблюваного сплаву) та склад робочого електроліту впливають як на особливості реалізації технологічного процесу одержання каталітичного матеріалу, так і на склад та властивості синтезованих наноконкомпозитів. Із застосуванням ПЕО на сплавах Ті одержано металоксидні покриття нано- і мікроглобулярної структури з інкорпорованими металами-допантами (Со, W) із високими показниками каталітичної активності та мікротвердості. Практична цінність одержаних результатів полягає в їх застосуванні при створенні широкого спектру *smart* матеріалів для екокаталізу, хімічної енергетики та автотранспортної галузі.

### Література:

[1] Галак, О.В., Каракуркчі, Г.В. Грибинюк, Я.В. «Фільтровентиляційні установки (агрегати) стаціонарні та на бронеоб'єктах». *Сист. озбр. військ. техн.*, **2016**, 4 (48), 5–9.

[2] Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W. «Concepts of Modern Catalysis and Kinetics», 2017, 524.

[3] Sakhnenko M., Karakurkchi A., Galak A., Menshov S., Matykin O. «Examining the formation and properties of  $TiO_2$  oxide coatings with metals of iron triad». *East.-Europ. J. Enterp. Technol.*, **2017**, 2 (11), 4–10.

# ACID-BASE EQUILIBRIUM AND KINETICS OF NUCLEOPHILIC ADDITION IN AQUEOUS NANODISPERSIONS OF CATIONIC OLIGOMERIC IONIC LIQUIDS

Zhykhareva A.E.<sup>1</sup>, Gumenna M.A.<sup>2</sup>, Stryutsky A.V.<sup>2</sup>, Laguta A. N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V. N. Karazin Kharkov National University, 4 Svoboda sq., Kharkov, 61022, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Macromolecular Chemistry of The National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkivske Shosse 48, Kiev 02160, Ukraine; [laguta@karazin.ua](mailto:laguta@karazin.ua)

Cationic oligomeric ionic liquids consisting of the polyhedral compounds and their open-chain analogs forming the silsesquioxane core, as well as cationic organic substituents, were studied. In aqueous solutions, OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> forms 100 nm aggregates and OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> forms 3 nm micelles. The ζ-potential values are in the range from +52 to +63 mV.



As standard process for studying the properties of their aqueous nanodispersions, acid-base dissociation of indicators and the nucleophilic addition reactions were used. Acid-base equilibria were investigated using the dissociation process of the anionic triphenylmethine dye, bromophenol blue, BPB. The kinetics of nucleophilic addition was investigated using the reactions of cationic, brilliant green, and anionic, nitrophenol crimson, triphenylmethine dyes with the hydroxide ion (Fig.1). These processes are well proven for studying the properties of micellar systems and other organized solutions. On the other hand, the study of the effect of these aggregates on the reaction rate will make it possible to use them in the framework of micellar catalysis.

Since OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> and OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> contain quaternary ammonium functional groups, an analogy was drawn between the obtained equilibrium and kinetics effects and those caused by the cationic surfactants. The determined pK<sub>a2</sub> values of BPB in OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> and OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> aggregates is one unit higher than that in CTAB micelles, and is one unit less than that in water.

The main difference in kinetic effect of OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br and OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br aggregates and CTAB micelles is that the last pronouncedly accelerate the reaction between the cationic dye and the HO<sup>-</sup> ion owing to the concentrating of the latter in the micellar pseudophase. Contrary to it, the OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> and OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> aggregates decelerate this reaction. This difference is in agreement with the concept of “diverting” effect of cationic head-groups. Thus, there is every prerequisite to develop the idea of “diverting” effect.

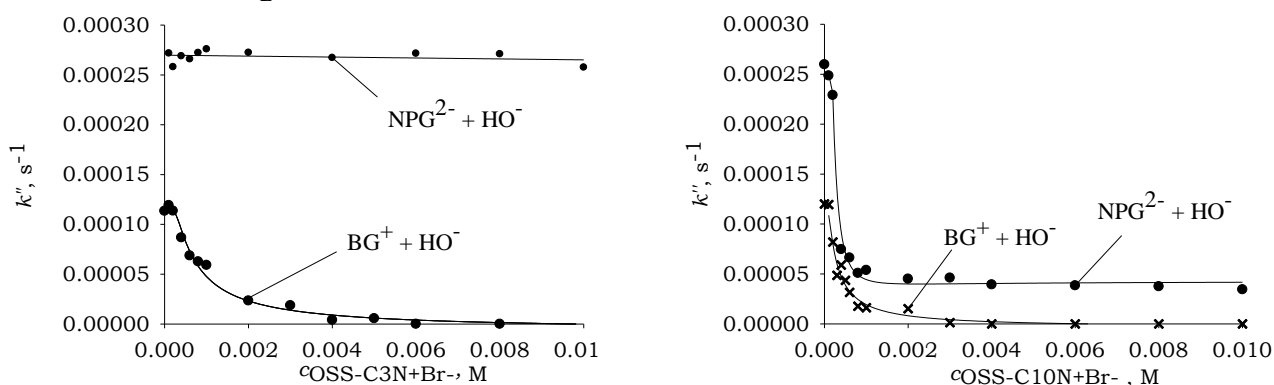


Fig. 1. The dependences of the rate constants of reactions of brilliant green, BG, and nitrophenol crimson, NPG, with a hydroxide ion on the OSS-C<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> and OSS-C<sub>10</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> concentration at pH=9.18 and 25 °C.

## **ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

## ВПЛИВ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ ТА ЙОГО ПОХІДНИХ НА ФОТОКАТАЛІТИЧНУ ДЕГРАДАЦІЮ МЕТИЛОРАНЖУ В ПРИСУТНОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

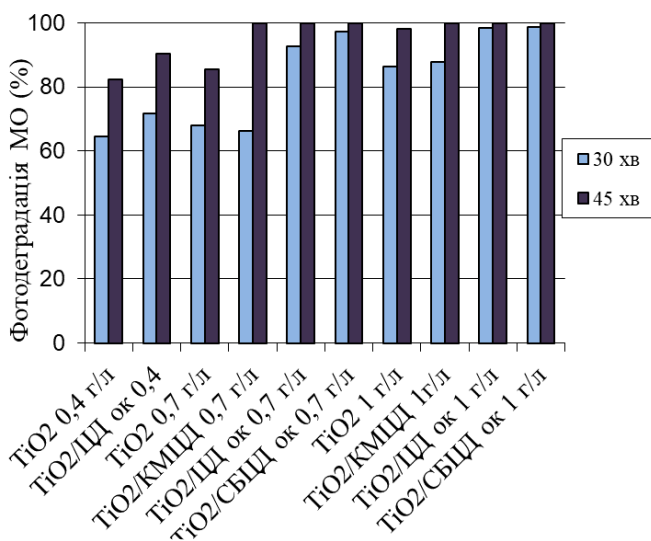
*Бардадим Ю.В., Кобилінський С.М., Кобріна Л.В., Рябов С.В.*

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
02160, Київ, Харківське шосе, 48; [yuliia.bardadym@gmail.com](mailto:yuliia.bardadym@gmail.com)

Фотокаталітичне окиснення є одним з найбільш перспективних, безпечних і ефективних методів видалення органічних забруднювачів (зокрема барвників і мікробних патогенів) з водного середовища.

Метою даної роботи було вивчення впливу  $\beta$ -циклодекстину та його похідних: 2-гідроксипропіл-, сульфобутил-, карбоксиметил- та зексил-  $\beta$ -циклодекстину на фотокаталітичну деградацію метилоранжу у водних розчинах за участю діоксиду титану. Досліджено вплив концентрації метилоранжу (МО) (30–115 мг/л) та циклодекстринів (ЦД) (0,09–0,5 г/л), їх мольного співвідношення при рН середовища 2,5 - 6 в дистильованій, річковій (рН 6,52) та бюветній воді (рН 7,07) на перебіг фотодеструкції метилоранжу. Одержану суспензію  $\text{TiO}_2$ :ЦД:МО піддавали УФ-опроміненню трьома лампами потужністю 8 Вт та довжиною хвилі 365 нм кожна, або з двох таких ламп та однієї бактерицидної лампи з довжиною хвилі 254 нм.

Проведені дослідження показали, що використання як вихідного  $\beta$ -циклодекстину, так і його похідних прискорює процеси фотодеструкції метилоранжу в дистильованій воді та в



*Ефективність фотодеградації метилоранжу в бюветній воді при опроміненні UV-A/UV-C світлом за 30 та 45хв; бюветна вода рН 2,5  
 $C_{\text{MO}} = 60 \text{ мг/л}$ ,  $C(\text{TiO}_2) = 0,4, 0,7 \text{ та } 1 \text{ г/л}$*

природних водах. Залучення до процесу опромінення бактерицидної лампи дає змогу збільшити швидкість деструкції, проте вплив циклодекстину на ефективність фотокаталізу при цьому знижується. Використання циклодекстринів можливе без суттєвої втрати ефективності до 8 циклів. Тобто ефективної деструкції МО до простіших молекул в цьому разі практично не відбувалось. При застосуванні бактерицидної лампи процес фотодеструкції МО проходить значно ефективніше, і виходячи з УФ спектрів розчинів після такого опромінення упродовж 8 циклів ймовірніше присутні лише певні кількості фенолу, бензолсульфоокислоти та п-бензофенону. Як і в модельних експериментах з дистильованою водою, при використанні природної води фотодеструкція прискорювалася зі збільшенням кислотності середовища. При рН 2,5 метилоранж майже цілком знебарвлювався протягом 20 – 25 хв у розчинах всіх досліджених похідних ЦД. Негативного впливу хімічних сполук, наявних у використаних водах, на процес фотодеструкції метилоранжу не виявлено. Також було досліджено вплив пероксиду водню на фотодеградацію метилоранжу. Проведені дослідження показали, що використання  $\beta$ -циклодекстину та його похідних в процесах фотокаталізу є ефективним при поєднанні з пероксидом водню у концентрації  $3,3 \cdot 10^{-3}$  або  $6,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л для концентрації метилоранжу 30 та 60 мг/л, відповідно. Знебарвлення метилоранжу для вказаних концентрацій відбувалось за 5 та 10 хв, відповідно. Застосування похідних циклодекстину також дає змогу знизити концентрацію  $\text{TiO}_2$  з 1 г/л до 0,7 г/л без суттєвої втрати активності.

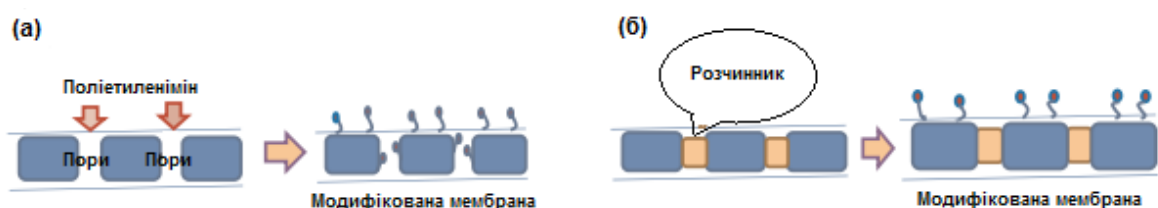
## ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІВІНІЛІДЕНФЛУОРИДНИХ МЕМБРАН З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ ЗАПОВНЕННЯ ПОР

Бубела Г.С., Коновалова В.В., Колесник І.С., Бурбан А.Ф.

Національний університет «Києво-Могилянська академія»

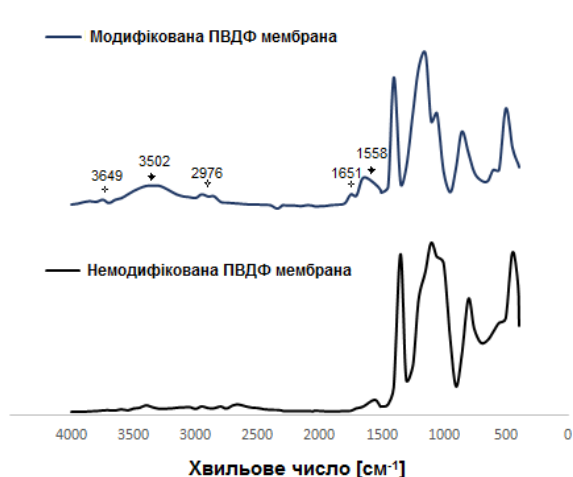
04070, Київ, вул. Сковороди 2, [halyna.bubela@ukma.edu.ua](mailto:halyna.bubela@ukma.edu.ua)

Перевагою методики модифікування полівініліденфлуоридних (ПВДФ) мембран водорозчинними полімерами, що містять аміногрупи, наприклад поліетиленіміном (ПЕІ), є простота модифікації та використання дешевих (неагресивних реагентів) [1]. Проте використання полімерів із великою молекулярною масою призводить до погіршення транспортних властивостей і падіння об'ємного потоку через мембрану. Метою дослідження є вдосконалення методики модифікування ПВДФ мембран ПЕІ для збереження їх транспортних властивостей з використанням Pluronic для заповнення пор мембрани (рис.1) [2].

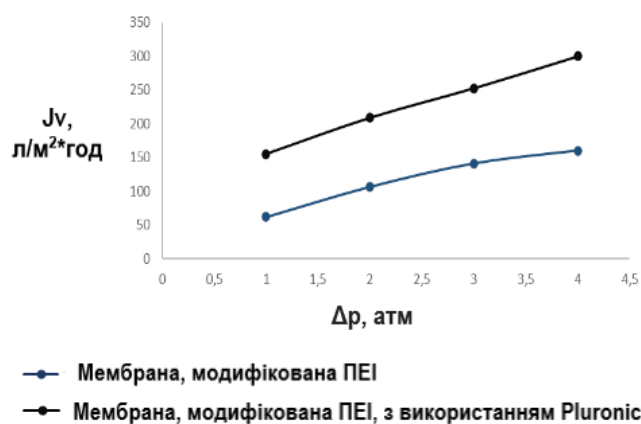


**Рис. 1.** Схема модифікування ПВДФ мембран ПЕІ: а) без використання Pluronic; б) із використанням Pluronic.

Оскільки у результаті кінцевими реакційноздатними на поверхні мембрани є аміногрупи, процес модифікування підтверджували за допомогою інфрачервоної спектроскопії (рис. 2). В ІЧ-спектрі з'являється широка смуга поглинання у ділянці  $3100-3500\text{ см}^{-1}$ , яка є характерною для валентних коливань N-H зв'язків аміногруп. Транспортні властивості модифікованої мембрани вивчено у процесі ультрафільтрації (рис.3).



**Рис.2.** ІЧ-спектр немодифікованої ПВДФ мембрани та мембрани, модифікованої ПЕІ



**Рис. 3** Залежність об'ємного потоку від тиску

[1] Коновалова В.В., Колесник І.С., Бурбан А.Ф., Царик С.М. Модифікування полівініліденфлуоридних мембран наночастинками магнетиту. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2018**, 9 (3), 203-211.

[2] Cartera V.M., Sengupta A., Qianb X., Ulbricht M., Wickramasinghe S.R. Controlling external versus internal pore modification of ultrafiltration membranes using surface initiated AGET-ATPR. *Journal of membrane science*, **2018**, 554, 109-116.



## СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ЗАСТОСУВАННЯ АКРИЛОВОГО МОНОМЕРУ НА ОСНОВІ ВИСООЛЕЇНОВОЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

*Домніч Б.С.<sup>1</sup>, Кір'янчук В.Ф.<sup>1</sup>, Демчук З.І.<sup>2</sup>, Будішевська О.Г.<sup>1</sup>, Воронов С.А.<sup>1</sup>,  
Воронов А.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Кафедра органічної хімії, Національний університет "Львівська політехніка", 79000, пл. Святого Юра, 2, Львів, Україна; [dbogdan2507@gmail.com](mailto:dbogdan2507@gmail.com)

<sup>2</sup> Кафедра покриттів та полімерних матеріалів, Державний університет Північної Дакоти, 58102, 1735 Research Park Dr N, Fargo, ND, USA

Через виснаження запасів викопного палива та погіршення екологічного стану навколишнього середовища триває активний пошук альтернативної сировини для синтезу полімерів. Завдяки різноманіттю складу, великому асортименту, практично невичерпним ресурсам відновлення та не токсичності, рослинні олії є перспективною сировиною для одержання мономерів та полімерів. Привабливим об'єктом для дослідження є високоолеїнова соняшникова олія (ВСО), що володіє високим вмістом олеїнової кислоти, на рівні з оливковою олією та навіть вище. Передбачається, що наявність фрагментів мономерів на основі ВСО у полімерних матеріалах покращить їх оптичні (блиск), фізичні (гнучкість, адгезія) та хімічні (стійкість до дії води та хімічних речовин) властивості.

У даній роботі було синтезовано новий акриловий мономер на основі ВСО українського виробництва. Мономер одержували шляхом одностадійної перестерифікації олії N-гідроксиетилакриламідом у тетрагідрофурані. Було визначено основні характеристики одержаного мономеру, такі як йодне число, густина та показник заломлення. За допомогою методів ІЧ та ПМР-спектроскопії досліджено структуру синтезованого мономеру та підтверджено присутність акрилоїламідного фрагменту та ацилів вищих карбонових кислот у молекулі мономеру. Для встановлення здатності мономеру на основі ВСО до вільнорадикальних реакцій було проведено його гомополімеризацію у толуені. Синтез гомополімеру проводили при температурі 75°C протягом 4 годин. Середньочислова молекулярна маса гомополімеру становить 19000 (ступінь полідисперсності 1,5). З використанням мініемульсійної полімеризації мономеру на основі високоолеїнової соняшникової олії одержані стабільні водні дисперсії полімерів з середньочисловою молекулярною масою 33000 та середнім діаметром частинок 104 нм. Одержані стабільні водні дисперсії полімерів з розміром частинок 44-61 нм при кополімеризації з метилметакрилатом. Середньочислова молекулярна маса одержаних полімерів знаходиться в діапазоні значень 91000 – 132000.

Таким чином мономер на основі ВСО та його полімери є багатообіцяючою альтернативою традиційних аналогів на основі нафтохімічної сировини з метою одержання адгезивів, покриттів, лаків, пластифікаторів з регульованими фізико-механічними властивостями.



Рис. Зображення ВСО, мономеру та латексу на його основі відповідно

## ПОЛІМЕР/НЕОРГАНІЧНІ ГІБРИДИ ЯК ЕФЕКТИВНІ МАТРИЦІ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК НІКЕЛЮ

*Фоменко А.С.<sup>1</sup>, Пермякова Н.М.<sup>2</sup>,  
Желтоножська Т.Б.<sup>2</sup>, Вретік Л.О.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [arinafomenko120599@gmail.com](mailto:arinafomenko120599@gmail.com)

<sup>2</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 02160, Київ,  
Харківське шосе, 48; [permyakova@ukr.net](mailto:permyakova@ukr.net)

Наночастинки нікелю (NiНЧ) широко використовують в сучасних технологіях, перш за все, завдяки їх магнітним властивостям (як феромагнітні матеріали), а також при створенні нових ефективних каталізаторів, для виготовлення сучасних сенсорних систем, діагностики й лікування інфекційних та онкологічних захворювань, отримання матеріалів з бактерицидними властивостями, препаратів захисту і росту рослин та тварин тощо. В даній роботі представлено простий та ефективний спосіб отримання NiНЧ у водному середовищі з використанням як матриць полімер/неорганічних гібридів на основі наночастинок кремнезему та прищеплених поліакриламідних ланцюгів (SiO<sub>2</sub>/ПАА).

Методом радикальної прищепленої полімеризації поліакриламідну від поверхні наночастинок гідрозолу кремнезему було синтезовано три зразки SiO<sub>2</sub>/ПАА зі змінною кількістю та довжиною щеплень. Молекулярні параметри зразків гібридів було охарактеризовано за допомогою елементного аналізу, ДТГА, потенціометричного титрування, віскозиметрії та ТЕМ. Процес борогідридного відновлення солі Ni в розчинах гібридних матриць та, для порівняння, у чистій воді контролювали методами електронної спектроскопії, фотозйомки та ТЕМ. Досліджено вплив вихідних концентрацій солі нікелю, гібридної матриці та борогідриду натрію як відновника, а також температури на кінетичні параметри формування NiНЧ в розчинах полімер/неорганічних гібридів, такі як індукційний період (період нуклеації наночастинок), а також швидкість накопичення і вихід NiНЧ. В зв'язку з тим, що в у UV-Vis спектрах колоїдних дисперсій NiНЧ ми не спостерігали появи чітко визначених смуг поверхневого плазмонного резонансу, нами було запропоновано та реалізовано оригінальний підхід до характеристики кінетики та ефективності утворення NiНЧ в розчинах за допомогою UV-Vis спектроскопії. Завдяки цьому було встановлено збільшення швидкості накопичення та виходу NiНЧ з підвищенням концентрації Ni-солі та уповільнення процесу відновлення йонів Ni в гібридних розчинах порівняно з чистою водою. Методом ТЕМ було показано, що основними структурними елементами отриманих наноконкомпозитів є набухлі “волохаті” частинки гібридів, що містили невеликі (~1-7 нм) сферичні аморфні NiНЧ у полімерній “короні” (Рисунок 1).

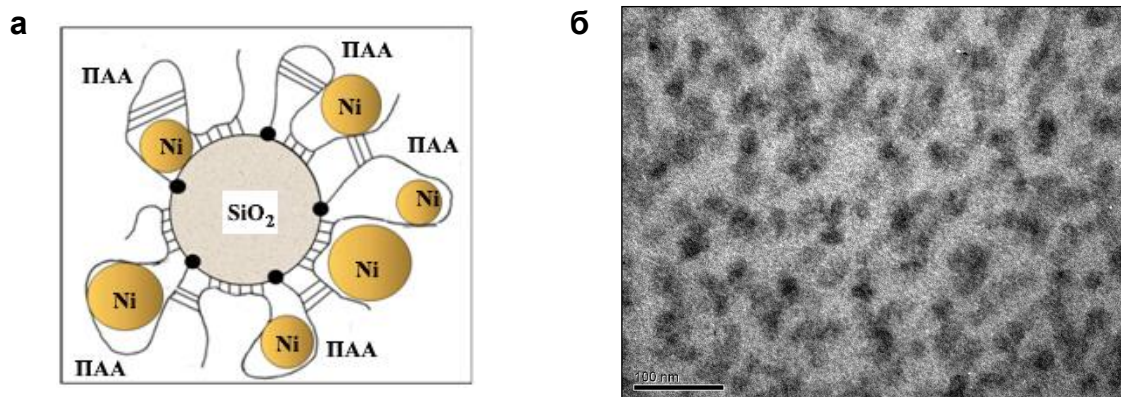


Рисунок 1 Схематична будова (а) та реальна структура (б) “волохатих” частинок гібриду SiO<sub>2</sub>/ПАА, заповнених NiНЧ.

## РОЗРОБКА СКЛАДІВ ТЕПЛОСТІЙКИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ ПІНОПЛАСТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТА-ПАРАФЕНІЛЕНІЗОФТАЛАМІДУ

*Кудрявцев А.В.<sup>1</sup>, Ситар В.І.<sup>1</sup>, Кабат О.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Український державний хіміко-технологічний університет  
49000, Дніпро, проспект Гагаріна 8; [bmw755ix@gmail.com](mailto:bmw755ix@gmail.com)

В даний час промисловість має гостру потребу в нових конструкційних матеріалах спеціального призначення, які можуть використовуватися в вузлах ракетно-космічної техніки, літако- та суднобудуванні і т.д. Одними з основних вимог, що пред'являються до таких матеріалів є високий рівень фізико-механічних і теплофізичних властивостей, при невеликій щільності і можливості роботи в широкому інтервалі температур і навантажень при дії агресивних, абразивних і ерозійноактивних середовищ. Цим вимогам відповідають спінені полімерні матеріали, проте, більшість відомих пінопластів мають низьку тепло- і термостійкість і недостатньо високі фізико-механічні показники, що обмежує їх експлуатаційні можливості. Тому актуальною задачею є розробка конструкційного пінопласту з високим рівнем термо- та термостійкості. Для її вирішення необхідно узяти в якості полімерної основи міцну та термостійку матрицю до яких відносяться ароматичні поліаміди.

Тому в якості полімерної основи було обрано ароматичний поліамід фенілон (полімета-парафеніленізофталаміду). За комплексом фізико-механічних властивостей вироби з нього перевершують більшість промислових термопластів. Термостійкість фенілону наближається до 623 °К, температура його експлуатації досягає 563 °К, а міцність при стисканні дорівнює 230 МПа. Для його спінювання використовували карбонат магнію. В якості модифікатора – поліметилсилоксанову рідину (ПМС-1000). Ароматичний поліамід фенілон є жорстколанцюгових полімером, який переробляється у вироби методом пресування у формах з підігрівом. Метод переробки обумовлений високою в'язкістю розплаву полімеру при температурах переробки, що створює значні труднощі при отриманні спінених матеріалів на його основі. Тому для зменшення в'язкості розплаву фенілон модифікували поліметилсилоксановою рідиною.

Для отримання пінопласту на основі фенілону у його склад вводять карбонат магнію, який при температурах переробки полімеру у вироби розкладається на оксид магнію та вуглецевий газ, який видаляється з розплаву, спінюючи його при цьому. Отримання спіненого матеріалу відбувається за наступною схемою:

- сушка матеріалу в термошкаф при температурі 453 °К протягом 40 хвилин;
- завантаження матеріалу у прес-форму і витримка без тиску до стабілізації температури 603°К;
- витримка під тиском 40 МПа при температурі 603 °К;
- охолодження під тиском 40 МПа до температури 523 °К;
- спінювання відпресованих зразків в прес-формі при температурі 613 °К протягом 15-20 хвилин.

Властивості отриманого пінопласту на основі ароматичного поліаміду фенілону приведено в таблиці.

Таблиця - Властивості пінопласту на основі фенілону

| Матеріал                     | Показник властивостей      |  |   |  |                           |
|------------------------------|----------------------------|--|---|--|---------------------------|
|                              | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Напруження при межі текучості при стисканні, МПа | Максимальна температура експлуатації, К | Мінімальна температура експлуатації, К | Теплопровідність, В/(м·К) |
| Пінопласт на основі фенілону | 230                        | 6  | 557                                     | 193                                    | 0,2                       |

Відповідно до проведених досліджень можна стверджувати, що по більшості показників спінений фенілон перевищує найбільш розповсюджені у промисловості піноматеріали на основі полімерів, які використовуються у теперішній час.

Максимально допустима температура експлуатації у більшості відомих пінополімерів має значення близько 373 °К, в той час як у спіненого фенілону вона досягає температури 557° К. Мінімумально допустима температура експлуатації відомих спінених полімерів має показник близько 213 °К, а у фенілону спіненого – 193° К.

Відмінним показником також є і напруження при межі текучості при стисканні, яка у розробленому ПКМ досягає позначки 6,0 МПа, на відміну від інших пінополімерів, що мають значення в межах 3-5 МПа.

## СИНТЕЗ АЗОМЕТИНВМІСНИХ МЕТАКРИЛАТІВ НА ОСНОВІ 3-АМІНОПІРИДИНУ ТА ЇХ ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ

*Кабин А.Р., Харченко О.Г., Колендо О.Ю.*

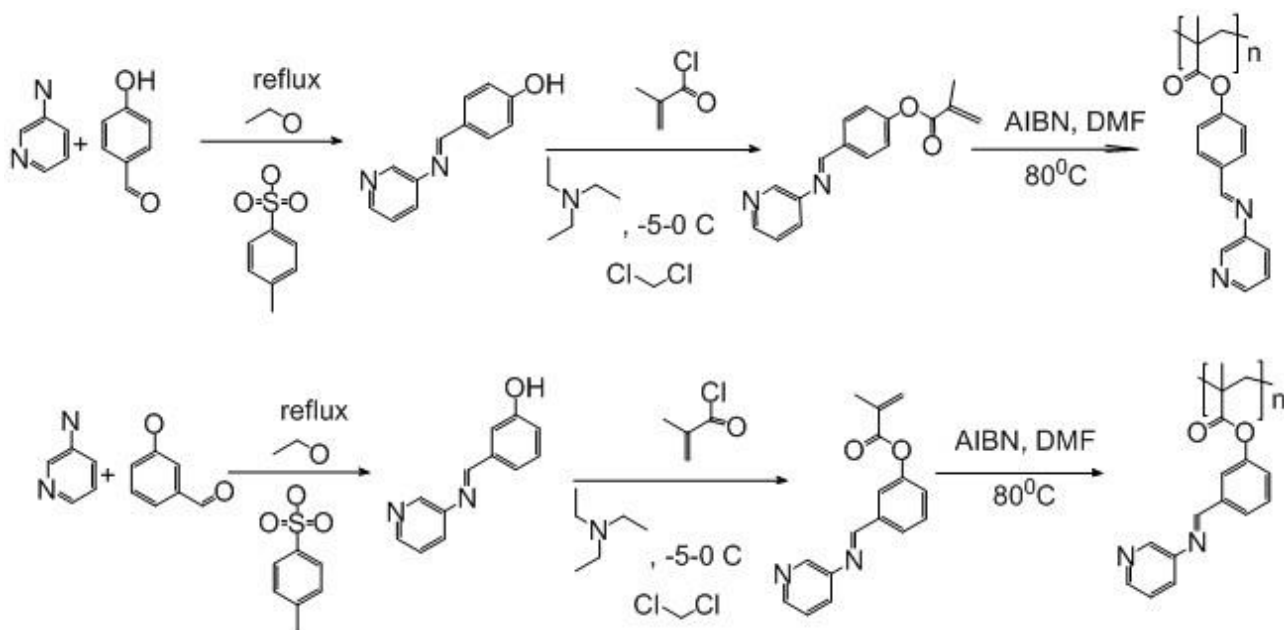
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

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

[kabishartem@gmail.com](mailto:kabishartem@gmail.com)

Особливе місце серед високомолекулярних сполук займають полімери з азометиновим фрагментом, тому що такі полімери мають широке застосування в різних галузях. Азометини знайшли своє застосування в каталізі, аналітиці, фотолюмінесценції, як термічні та антикорозійні об'єкти, але досліджень для сполук на основі піридину відомо порівняно менше.

В ході нашої роботи були синтезовані азометини за допомогою стандартних методик<sup>[1,2]</sup> із комерційно доступних гідрокси-бензальдегідів та 3-амінопіридину. Ключовою стадією було метакрилювання азометинів. Структуру синтезованих сполук було доведено методом ЯМР-спектроскопії. Полімеризацію 10% розчинів метакрилатів у ДМФА проводили в атмосфері аргону при 80 °С.





## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПЕРОКСИДАЦІЇ ГІДРОКСИАПАТИТУ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

*Калін Д.О., Чобіт М.Р., Токарев В.С.*

Національний університет „Львівська політехніка”, кафедра органічної хімії.  
79016, м. Львів, пл. Св. Юри <sup>3</sup>/<sub>4</sub>; [pochta.kalin.d@gmail.com](mailto:pochta.kalin.d@gmail.com)

На сьогоднішній день існує велика потреба у матеріалах ортопедичного застосування. Тому фосфати кальцію, як синтетична заміна кісткових матеріалів, особливо гідроксиапатит (ГАП), останнім часом привертають значну увагу завдяки їх високій біологічній сумісності та біологічній активності, наприклад для реконструкції кісток, тощо. Але через крихкість та уразливість біокераміка обмежена у застосуванні. З метою вирішення проблеми крихкості цих матеріалів для біомедичного застосування використовують їх композиції з полімерами. Однак одержання таких композитів ускладнюються через значну різницю в поверхневій енергії і, отже, поганій сумісності компонентів. Одним із шляхів підвищення сумісності компонентів композитів є модифікування поверхні частинок наповнювача. Застосування, як модифікатора поверхні гідроксиапатитів, кополімеру ВЕП-МА, який з одного боку має кислотні залишки які можуть координуватися з атомом кальцію, з іншого боку пероксидні групи які під час розкладу взаємодіють з матрицею та підвищують сумісність компонентів може відкрити нові перспективи для створення полімерних композитів для біомедичного призначення. Тому метою даної роботи було отримання модифікованого ГАП, та дослідження впливу модифікатора на механічні властивості полімерних композитів.

Одержання модифікованого ГАП проходило за наступною методикою: були приготовлені 5%-і водні розчини  $\text{CaCl}_2$  та  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  при мольному співвідношенні  $\text{Ca/P} = 1,67$ . Модифікатор у кількості 1-5%мас. від маси  $\text{CaCl}_2$  попередньо розчиняли у розчині  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ . Розчин хлориду кальцію термостатували при температурі  $40^\circ\text{C}$  у реакторі при інтенсивному перемішуванні лопатною мішалкою. Потім в реактор по краплях додавали розчин  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  та ВЕП-МА, після чого реакційну суміш термостатували ще протягом 7-ми годин. По закінченню реакційну суміш відфільтровували та тричі промивали дистильованою водою. Одержаний осад сушили при кімнатній температурі до постійної маси. Розмір отриманих частинок досліджували DLS-методом. Було показано, що середній радіус модифікованих частинок знаходиться в межах 100-200 нм., що значно менше ніж немодифікованих, середній радіус яких знаходиться в межах 200-300 нм.

Композит на основі поліетилену отримували за наступною методикою: суміш ГАП та ПЕНТ змішували у відповідному співвідношенні диспергували в гексані протягом 3хв при 3000 об/хв, одержану суміш сушили та засипали в прес-форму прокладену політетрафторетиленовою плівкою, та витримували 4 год при  $180^\circ\text{C}$ . Після цього ставили на 1 год під прес.

В результаті проведених досліджень було показано, що модифікування гідроксиапатиту пероксидним кополімером ВЕП-МА покращує механічні властивості отриманих композитних матеріалів. Так для ступеня модифікування в діапазоні 2-4% зростає значення ударної в'язкості. При ступені модифікування 3% спостерігається найбільший приріст міцності, який складає більше 20%.



## ВПЛИВ ПРИРОДИ НАПОВНЮВАЧА НА МОРФОЛОГІЮ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Катрук Д.С., Масюк А.С., Куліш Б.І., Кисіль Х.В., Левицький В.Є.*

Національний університет «Львівська політехніка»,  
79013, Львів, вул. Ст. Бандери, 12; [SamoiliukD@gmail.com](mailto:SamoiliukD@gmail.com)

Сьогодні особливу увагу привертає використання біодеградабельних полімерних матеріалів синтезованих на основі відтворювальних природних ресурсів, які здатні до швидкого розкладу в умовах навколишнього середовища під дією зовнішніх чинників (волога, тепло, мікроорганізми, ультрафіолетове випромінювання тощо). Це, насамперед, обумовлено забрудненням навколишнього середовища відходами полімерних матеріалів та виробами на їх основі. Одним із таких матеріалів є полілактид (ПЛА) - продукт поліконденсації молочної кислоти, який є лінійним аліфатичним біодеградабельним поліестером одержаним з відновлювальної сировини. Однак, полілактидам притаманні і деякі недоліки, найбільш суттєвими з яких є низька теплостійкість, погана хімічна стійкість, що значною мірою впливає на фізико-механічні властивості композитів на їхній основі. У зв'язку з цим, виникає необхідність у створенні нових полілактидних матеріалів з підвищеними технологічними та експлуатаційними характеристиками.

Для одержання полімерних композиційних матеріалів використовували полілактид марки Ingeo 2500 HP (NatureWorks, США). Як дрібнодисперсні наповнювачі використовували кальцію ортофосфат ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) і кальцію гідроортофосфат ( $\text{CaHPO}_4$ ). Надмолекулярну структуру полілактидних композитів визначали методом рентгенівського аналізу дифракції використовуючи дифрактометр ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-фільтром (довжина опромінювального світла  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418$  нм). Параметри роботи лампи:  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА. Дослідження проводили в області кутів  $2\theta$  від 60 до 580 з кроком 0,10, час вимірювання імпульсів 8 с. Термомеханічні дослідження проводилися на консистометрі Хеплера відповідно до ISO 11359-1:1999. Теплостійкість за Віка досліджуваних матеріалів визначили згідно ISO 306:2013.

На підставі проведених рентгеноструктурних досліджень встановлено, що для всіх зразків полілактиду спостерігаються піки за кутів дифракції  $2\theta$ : 15 - 17° (кристаліграфічна площина 110 і 200) і 18 - 19° (кристаліграфічна площина 201), які характеризують кристалічну структуру стереорегулярного L-полілактиду. Встановлено, що кристаліти ПЛА є типовими орторомбічними або псевдо-орторомбічними кристалами з параметрами решітки:  $a = 10,66$  Å,  $b = 6,16$  Å,  $c = 28,88$  Å, і тип кристалічної структура ПЛА не змінюється навіть під час введення наповнювача. Слід відзначити, що найбільше значення ступеня кристалічності (46 %) характерне для термообробленого зразка полілактидного матеріалу, а найменше - для вихідного ненаповненого полілактиду (22 %). При цьому, введення наповнювача сприяє зростанню ступеня кристалічності на 4-6 %, що, обумовлено тим, що частинки наповнювача виступають центрами зародкоутворення кристалітів полілактиду.

Термомеханічні криві полілактидних композитів, незалежно від природи дрібнодисперсного наповнювача є характерними для полімерів з частково кристалічною структурою. Перехід у в'язкотекучий стан композитів на основі ПЛА відбувається за 190 -193 °С. Ці температури є суттєво нижчими за температури термоокисної деструкції макромолекул ПЛА (280 - 340°С), що дозволяє переробляти ПЛА композити литтям під тиском, екструзією, 3Д друком тощо.

Встановлено, що введення наповнювачів незначно підвищує теплостійкість за Віка розроблених матеріалів. При цьому додаткове термооброблення суттєво впливає на значення теплостійкості, зокрема спостерігається зростання теплостійкості за Віка на 40 - 50 °С, що, очевидно, пов'язано із зростанням ступеня кристалічності полілактидних матеріалів і підсилюючою дією частинок наповнювача.

## РОЗРОБКА СКЛАДІВ ТЕПЛОСТІЙКИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ ПІНОПЛАСТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТАФЕНІЛОНІЗОФТАЛАМІДУ

*Кудрявцев А.В.<sup>1</sup>, Ситар В.І.<sup>1</sup>, Кабат О.С.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Український державний хіміко-технологічний університет  
49000, Дніпро, проспекту Гагаріна 8; [bmw755ix@gmail.com](mailto:bmw755ix@gmail.com)

В даний час промисловість має гостру потребу в нових конструкційних матеріалах спеціального призначення, які можуть використовуватися в вузлах ракетно-космічної техніки, літако- та суднобудуванні і т.д. Одним з основних вимог, що пред'являються до таких матеріалів є високий рівень фізико-механічних і теплофізичних властивостей, при невеликій щільності і можливості роботи в широкому інтервалі температур і навантажень при дії агресивних, абразивних і ерозійноактивних середовищ. Цим вимогам відповідають спінені полімерні матеріали, проте, більшість відомих пінопластів мають низьку тепло- і термостійкість і недостатньо високі фізико-механічні показники, що обмежує їх експлуатаційні можливості. А серед спінених полімерів найбільш точно відповідають цим вимогам, пінопласти на основі поліметафеніленізофталаміда.

За комплексом фізико-механічних властивостей вироби з поліметафеніленізофталаміда перевершують більшість промислових термопластів. Теплостійкість за Віка 540 °К, температура його експлуатації досягає 563 °К, а властивості міцності знаходяться на рівні 220-240 МПа. В якості модифікатора використовували кремнійорганічне рідина ПМС-1000. Як вспенюючого агента використовували карбонат магнію.

Ароматичний поліамід фенілен є жорстколанцюговим полімером, який переробляється у вироби методом пресування у формах з підігрівом. Метод переробки обумовлений високою в'язкістю розплаву полімеру при температурах переробки, що створює значні труднощі при отриманні спінених матеріалів на його основі..

Як свідчать результати експериментів введення ПМС-1000 в фенілен дозволяє зменшити в'язкість розплаву полімер композиційного(ПКМ) матеріалу на його основі

Для отримання пінопласту на основі фенілену необхідно використовувати з'єднання, що сприяють утворенню пор в полімері. Одним із способів досягнення такого ефекту є введення в його склад пороутворювача, який при нагріванні розкладається з виділенням газоподібних продуктів, що утворюють пори в полімері при переході його в в'язкотекучий стан.

Грунтуючись на отриманих даних термогравіметричного аналізу проведено виготовлення зразків досліджуваних ПКМ на основі фенілену, ПМС-1000 і  $MgCO_3$  в вироби методом компресійного пресування в формі, що обігривається.

Переробку здійснювали за такою схемою:

- 1.Сушка матеріалу в термошафі при температурі 453 °К протягом 40 хвилин.
- 2.Загрузка матеріалу в прес-форму і витримка без тиску до стабілізації темп 603°К.
- 3.Витримка під тиском 40 МПа при температурі 603 °К.
- 4.Охолодження під тиском 40 МПа до температури 523 °К.
- 5.Спінювання відпресованих зразків в прес-формі при температурі 613 °К протягом 15-20

хвилин

Таким чином:

1.Розроблено склади полімерних композицій для отримання спінених матеріалів на основі фенілену обрана найбільш оптимальна концентрація компонентів.

2 Проведено аналіз впливу агентів, що спінюють і обґрунтований вибір в якості останнього  $MgCO_3$

3.Визначена технологія отримання спінених матеріалів з високим рівнем теплофізичних властивостей.

## СИНТЕЗ ТЕРНАРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІСТИРОЛ-ПНІПАМ-ПОЛІ(3,4-ЕТИЛЕНДІОКСИТІОФЕН)

*Левченко М.Ю.<sup>1</sup>, Вретік Л.О.<sup>1</sup>, Пуд А.А.<sup>2</sup>, Носков Ю.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01033, Київ, вул. Льва Толстого, 12; [levchenko\\_maria@knu.ua](mailto:levchenko_maria@knu.ua)

<sup>2</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02160, Київ,

Харківське шосе, 50; [alexander.pud@gmail.com](mailto:alexander.pud@gmail.com)

Дана робота є продовженням досліджень композитів, що складаються з нанорозмірного полімерного носія та провідного полімера. Раніше нами було отримано композити полістирол-полі(N-ізопропіл-акриламід)/поліанілін [1] та полістирол/етилендіокситіофен [2].

Представлена робота присвячена синтезу тернарного композиту, де полімерним носієм є наночастинки (НЧ) типу «ядро-оболонка». А саме, «ядро» НЧ складається з полістиролу (ПС), зовнішня оболонка утворена шаром термочутливого полімеру полі(N-ізопропілакриламід) (ПНІПАМ), третім компонентом є провідний полімер поліетилендіокситіофен (ПЕДОТ).

Синтез нано-носіїв ПС/ПНІПАМ здійснювали шляхом мікроемulsійної полімеризації у воді. Для очищення одержаної дисперсії було використано діаліз проти дистильованої води. Рис.1 демонструє розподіл за інтенсивністю розсіювання, який є моноmodalним; розмір НЧ за даним розподілом становить близько 133 нм (за даними динамічного розсіювання світла (ДРС)). Одержана водна дисперсія НЧ ПС/ПНІПАМ є термочутливою. Температурний перехід відбувається при 32оС, що відповідає літературним значенням. За даними ДРС зі збільшенням температури розмір НЧ зменшується з 133 нм (при 25°С) до 117 нм (при 32 °С).

Окиснювальною полімеризацією етилендіокситіофену (ЕДОТу) безпосередньо у водній дисперсії НЧ ПС/ПНІПАМ одержано тернарний композит ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ. За даними ДРС розмір частинок композиту при 25°С збільшився з 133 до 163 нм (за розподілом за інтенсивністю). З Рис.2 видно, що розподіл також моноmodalний. При нагріванні наночастинки тернарного композиту також зменшують розмір; найменший розмір спостерігається при 36 оС (120 нм), агрегація відсутня.

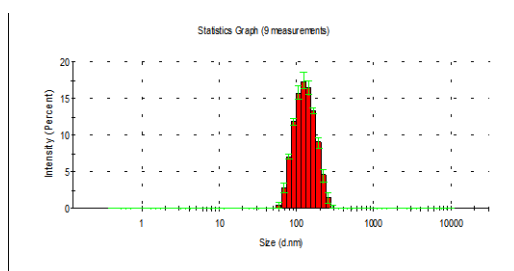


Рис.1 Наночастинки ПС/ПНІПАМ

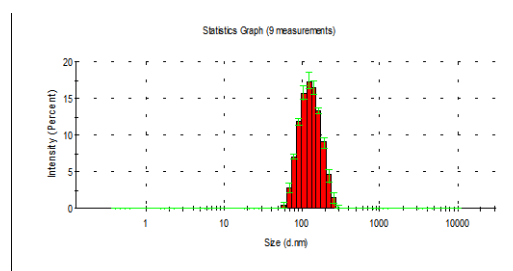


Рис.2 Наночастинки ПС/ПНІПАМ/ПЕДОТ

[1] A. Pud, O. A. Nikolayeva, L. O. Vretik, Yu. V. Noskov, N. A. Ogurtsov, O. S. Kruglyak and E. A. Fedorenko New nanocomposites of polystyrene with polyaniline doped with lauryl sulfuric acid //Nanoscale Research Letters. – 2017. –Vol.12.– P.493-503.

[2] L.O.Vretik, Yu.V.Noskov, N.A. Ogurtsov, O.A.Nikolaeva, A.V. Shevchenko, A.I. Marynin, M.S.Kharchuk, O.M.Chepurna, T.Y.Ohulchanskyu, A.A.PudThermosensitive ternary core-shell nanocomposites of polystyrene, poly(N-isopropylacrylamide) and polyaniline // ApplNanosci (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01424-9>

## ВПЛИВ УМОВ ОДЕРЖАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІАМІДУ-6

*Ліщук Т.О., Братичак М.М., Земке В.М.*

Національний університет «Львівська політехніка»,  
Львів, вул. С. Бандери, 12; [viktorii.m.zemke@lpnu.ua](mailto:viktorii.m.zemke@lpnu.ua)

Однією з головних проблем при одержанні полімерних нанокompозитів на основі алюмосилікатів залишається питання ефективного суміщення полімеру з шаруватим силікатом. Наприкінці ХХ століття групою вчених були отримані нанокompозити на основі поліаміду та шаруватих силікатів, що значно розширило області застосування цього полімеру, в результаті чого, вони стали об'єктом інтенсивного вивчення.

У роботі для модифікації шаруватого силікату (монтморилоніту) було вибрано полівінілпіролідон, перспективність застосування якого зумовлена комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей. Одержання полімерного нанокompозиту можливе такими методами як: в розчині, в розплаві, в процесі синтезу полімеру. Найбільш цікавим є метод одержання полімерного нанокompозиту з розчину. Поліаміди відносяться до практично нерозчинних у звичайних розчинниках полімерів, але при цьому вони розчинні у полярних розчинниках. Поліамід починає розчинятися в мурашиній кислоті вже при концентрації 77% і вище. Експериментально було встановлено, що для 85% концентрованої мурашиної кислоти об'ємом 100 мл оптимально розчиняється 15% мас ПА-6. Процес повного розчинення поліаміду 6 в мурашиній кислоті триває впродовж 2...3 годин.

Наступним етапом було введення до композиції комплексу МПС (суміш монтморилоніту з полівінілпіролідонем співвідношення 1:5, дрібнодисперсний порошок) у кількості 5, 10, 20 % мас. від маси ПА-6 [1].

Осадження одержаних сумішей здійснювали за допомогою органічного та неорганічного розчинників. В процесі досліджень ми відмовилися від води, в якості розчинника, у зв'язку з її впливом на структуру одержаного комплексу. Це пояснюється сильною взаємодією полімер-полімер у формі міжмолекулярних або внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між активними амідними групами.

Використання ацетону в якості розчинника дало змогу осадити комплекс ПА6 з МПС, але при цьому було виявлено великий його розхід. Для зменшення витрати ацетону було проаналізовано інші можливі розчинники та експериментально встановлено оптимальне співвідношення розчинників для осадження комплексу. Тому в якості співрозчинника було використано бензол.

Одержану суміш осаджували розчином ацетону та бензолу (співвідношення компонентів 1:1 об.од.). На початковому етапі осадження використали 200 мл розчину. Одержану суміш ставили для відстоювання на 15 хв., з наступним зливом поверхневого шару, після чого, знову проводили осадження сумішшю розчинників у кількості 100 мл. Утворений осад відфільтровували за допомогою водяної помпи і висушували у вакуумній сушарці за температури 80 °С впродовж 8 год. та з наступним підняттям температури до 105 °С.

Отже, спосіб одержання модифікованого поліаміду 6 з МПС з розчину дозволяє отримати нанокompозити із задовільними технологічними властивостями, що властиві для термопластів. Тому є придатним для виготовлення конструкційних виробів методом лиття під тиском.

### Література

[1] Krasinskyi V., Suberlyak O. *et all.*: Advances in Science and Technology Research Journal, 2020, 14 (3), 192–198.

## СИНТЕЗ 2-ГІДРОКСИ-5-((3-ГІДРОКСИФЕНІЛ)ДІАЗЕНІЛ)БЕНЗАЛЬДЕГІДУ ТА АЗОМЕТИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

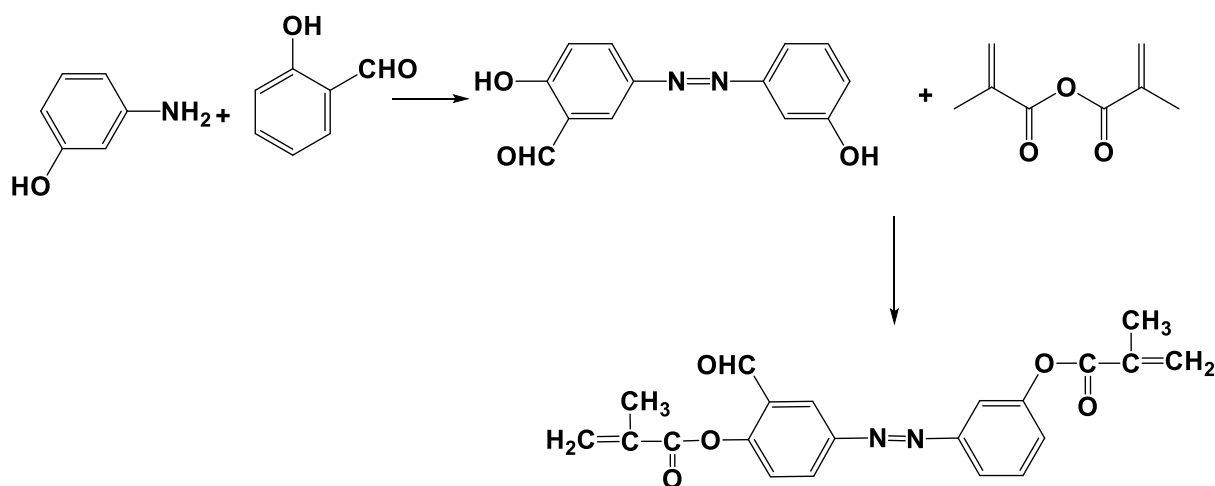
*Лісняк С.О., Овденко В.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [sergiilisnyak@gmail.com](mailto:sergiilisnyak@gmail.com)

Азосполуки на сьогоднішній день стають все більш популярними - їх використовують як барвники в різних галузях, вони проявляють високу біологічну активність і застосовуються в лікарських засобах. Але ще більш широке застосування ці матеріали знайшли в оптоелектроніці, нелінійній оптиці, оптичних носіях інформації. Це молекули А- $\pi$ -D типу. Тобто, вони містять дві ароматичні системи, між якими знаходиться -N=N- як  $\pi$ -місток. Правильним підбором донора D та акцептора А електронів, можна створити матеріал з великим дипольним моментом і, відповідно, значними змінами властивостей при фотоіндукованих конфірмаційних переходах. Інкorporація до структури такої молекули другої фотоактивної фрагменти, наприклад азометинової, може суттєво розширити можливість фотоконтрольованих змін у таких матеріалах. Полімери з ковалентно приєднаними фотоактивними фрагментами традиційно вважаються кращими матеріалами з точки зору експлуатаційних характеристик, ніж суміші по типу "guest-host".

В даній роботі було синтезовано 2-гідрокси-5-((3-гідроксифеніл)діазеніл)бензальдегід, який було введено у реакцію конденсації з 4-заміщеним анілінами для одержання молекул, які б містили і азо-, і азометиновий фрагмент. Показано, що розчинність даної сполуки у спирті мала, тому виходи при одержанні азо-азометинів невеликі а розділення суміші вихідного азо-бензену та продукту ускладнене. Дією двократного надлишку метакрилового ангідриду на 2-гідрокси-5-((3-гідроксифеніл)діазеніл)бензальдегід було одержано мономер, що характеризується кращою розчинністю та підходить для подальшого синтезу азо-азометинвмісних мономерів. Сполуки були охарактеризовано за даними УФ-,  $^1\text{H}$  ЯМР – спектроскопії.

Схема загального синтезу наведена нижче.





## ВПЛИВ СТРУКТУРИ КАРБОНОВИХ НАНОНАПОВНЮВАЧІВ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

*Маруженко О.В.<sup>1</sup>, Мамуня Є.П.<sup>1</sup>, Місюра А.І.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
02160, Київ, Харківське шосе 48; [ymamunya@ukr.net](mailto:ymamunya@ukr.net)

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
03022, Київ, пр. Глушкова 4; [andrii\\_misiura@ukr.net](mailto:andrii_misiura@ukr.net)

Стрімкий розвиток новітніх технологій, потребує новітніх рішень в створенні функціональних матеріалів, в тому числі електропровідних. Такі композити являють собою полімерну матрицю, що містить провідний наповнювач, який забезпечує електропровідність. Одержання необхідних електрофізичних показників визначається вибором певного типу провідного наповнювача та його вмістом в композиті.

В даній роботі проаналізовані перколяційні характеристики полімерних композитів, що визначаються величиною критичної концентрації  $\phi_c$  (так званий поріг перколяції), при якій композит стрибкоподібно переходить з непровідного у провідний стан. Досліджено вплив типу вуглецевого наповнювача на величину порогу перколяції  $\phi_c$ , а саме було вибрано п'ять типів наповнювачів, хімічний склад яких був однаковий, це атоми карбону, складені в двомірну гексагональну структуру, але вищий рівень структурування був різний:

- ✓ графенові (Гр) пластини були розміром <10 мкм і товщиною 1-3 карбонові моношари;
- ✓ антрацит (А), термооброблений в N<sub>2</sub> при 2000 °С, був у вигляді частинок розміром 4-9 мкм, які мали шарувату структуру з графеноподібних пластин;
- ✓ терморозширений графіт (ТРГ) являв собою високопористий матеріал з розміром пор 3-7 мкм і товщиною стінок 20-40 нм;
- ✓ графітові нанопластини (ГНП) отримані шляхом диспергування терморозширеного графіту в ультразвуці, і мали розмір < 20 мкм з товщиною 40-130 нм;
- ✓ багат шарові карбонові нанотрубки (КНТ) виробництва Nanosyl S.A. (Бельгія) були отримані методом CVD і мали довжину 10-30 мкм та діаметр 10-30 нм.
- ✓ Також було використано гібридні нанонаповнювачі А/Гр у співвідношенні 3/1 та ГНП/КНТ у співвідношенні 2/1.

Композити на основі надвисокомолекулярного поліетилену формували методом гарячого компактування при температурі 160 С із суміші порошків поліетилену і наповнювача. Величини порогів перколяції були визначені з концентраційних залежностей провідності.

| Наповнювач             | Гр   | А    | ТРГ  | ГНП  | КНТ  | А/Гр | ГНП/КНТ |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|---------|
| Поріг перколяції, об.% | 0,21 | 2,95 | 0,50 | 0,99 | 0,09 | 0,49 | 0,23    |

Як видно, найнижчий поріг перколяції  $\phi_c=0,09$  об.% досягнутий в композиті з нанотрубками, завдяки їх форм-фактору, для КНТ відношення довжини до діаметру складає 1000. Графенові пластини також дають невисоке значення порогу перколяції  $\phi_c=0,21$  об.%. Найвищий поріг перколяції  $\phi_c=2,95$  об.% має антрацит, завдяки доволі щільній упаковці нанопластин в мікрочастинках, куди не проникає полімер. ТРГ і ГНП показують проміжні значення. Що стосується гібридних наповнювачів, то заміна трьох частин графена дешевим наповнювачем антрацитом в гібридній комбінації А/Гр=3/1 веде до підвищення  $\phi_c$  з 0,21 до 0,49 об.%, тоді як розрахункове значення за правилом суміші дає  $\phi_c=2,26$  об.%. Це є ефектом синергізму, в результаті якого створюється спільна провідна сітка з компонентів гібридного наповнювача. Аналогічно, для гібридного наповнювача ГНП/КНТ, заміна двох частин КНТ на ГНП підвищує поріг перколяції з 0,09 до 0,23 об.%, тоді як розрахунок дає  $\phi_c = 0,69$  об.%. Ці дані свідчать, що гібридні наповнювачі мають великий потенціал використання.



## АНТИМІКРОБНІ ГІДРОГЕЛІ ДЛЯ ЛІКУВАННЯ ІНФІКОВАНИХ РАН

*Надтока С.О., Вірич П.А., Кузів Ю.І.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: [n.serhiy.oleks@gmail.com](mailto:n.serhiy.oleks@gmail.com)

В останні десятиліття для лікування поверхневих травматичних, опікових або діабетичних ран застосовують різні насичені антибіотиками гідрогелі як антибактеріальні покриття [1]. Ці матеріали вивільняють антибіотики безпосередньо в рані, тим самим запобігаючи зараженню під час загоєння. Місцеве введення антибіотиків значно зменшує небажані побічні ефекти, які часто спостерігаються при їх системному застосуванні.

Гібридні зшиті гідрогелі на основі кополімерів декстран-поліакриламід та поліакриламід синтезували з різною щільністю поперечних зв'язків. Для отримання антимікробних гідрогелевих покриттів отримані сухі зразки поміщали у розчин цефуроксиму та піддавали набуханню. Насичення гідрогелів антибіотиком, а також десорбцію антибіотика у водному середовищі визначали за допомогою методу ВЕРХ-УФ. Було показано, що цефуроксим вивільнявся повільніше з гідрогелів декстран-поліакриламід порівняно з гідрогелем поліакриламід при однаковій щільності поперечних зв'язків.

Антибактеріальна ефективність синтезованих систем була протестована *in vitro* щодо диких штамів *S.aureus*, *E.coli*, *Klebsiella sp.* Оцінку чутливості мікроорганізмів до антибіотиків проводили диско-дифузійним методом. Усі зразки продемонстрували високу антимікробну ефективність.

Отриманий дикий штам *S. aureus* виявився чутливим до спектру антибіотиків цефазоліну, цефтазидиму, цефтриаксону, амоксициліну, азитроміцину, доксициліну та амікацину. При перевірці здатності комплексу гідрогель-антибіотик інгібувати ріст цієї культури виявлено резистентність до дії цефоперазону. Інші речовини виявляють концентраційну залежність затримки росту мікроорганізмів з ефективними концентраціями діючої речовини у розчині інкубації 1 і 0,1 мг/мл.

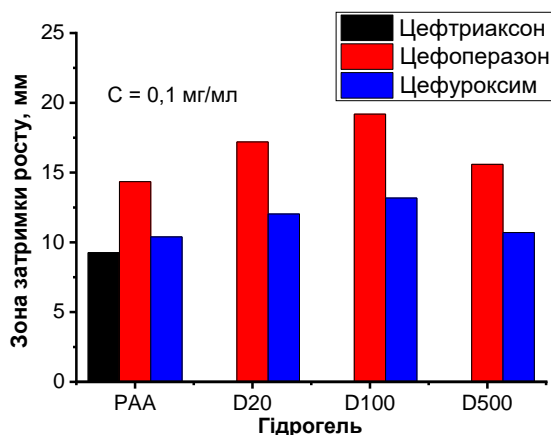


Рис.1. Затримка росту *S. aureus* при дії гідрогелів РАА, D20-РАА, D100-РАА, D500-РАА насичених антибіотиками цефтриаксон, цефоперазим, цефуроксим.

Затримка росту цих бактерій у присутності синтезованих гідрогелів, завантажених антибіотиками, більша порівняно з гідрогелями, насиченими 0,05% розчином хлоргексидину.

Ефективність отриманих гідрогелевих покриттів підтверджена експериментами *in vivo* на інфікованих ранах мишей.

Veiga, A.S., Schneider J.P. Antimicrobial hydrogels for the treatment of infection // *Biopolymers*. – 2013, 100(6), 637-644.

## FEATURES OBTAINING NANOCOMPOSITES BASED ON MONTMORILLONITE AND POLYAMIDE

*Pankiv M., Krasinskyi V.*

Lviv Polytechnic National University

12 Bandera street, Lviv, Ukraine, 79013; e-mail: vkrasinsky82@gmail.com

PA6 is an important structural thermoplastic with high strength, resistance to solvents, and good manufacturability. However, PA6 has a relatively high crystallization rate, which causes high shrinkage during injection moulding resulted in the instability of the product's size. In addition, PA6 is characterized by high hygroscopicity, which can cause a decrease in heat resistance and mechanical properties of products during operation. The disadvantages of PA6 can be eliminated by physical modification with different fillers.

Aluminosilicate-reinforced polyamide nanocomposites have been of great interest since the 1990s due to their high mechanical properties, heat resistance, fire resistance, barrier resistance, and ionic conductivity. The complex of advanced properties provides their application in industry, especially in the automotive industry. It is known that the strengthening mechanism of PA6 nanocomposites is significantly influenced by the ratio of components, contact surface area, and stiffness of clay nanoplates, especially when they are well dispersed in the polymer matrix.

It is known that in the obtaining of nanocomposites based on polyamide-6 (PA6) and montmorillonite (MMT), a significant improvement in the properties of PA6 is observed only when it is modified with organically modified MMT or at least pre-layered MMT. The use of pure MMT does not give significant results regardless of the method of obtaining the nanocomposite.

The authors in previous works found that polyvinylpyrrolidone (PVP) forms homogeneous mixtures with PA6 and also intercalates MMT with the formation of the montmorillonite-polyvinylpyrrolidone mixture (MPM), which is the basis for the creation of thermoplastic nanocomposites, in particular, based on PA6 and their mixtures with polypropylene. According to our assumptions, the method of mixing PA6 with MPM in a formic acid solution is promising. Both PA-6 and MPM are soluble in formic acid, which provides homogeneous molecular mixing.

The work aimed to obtain nanocomposites based on PA6 and MMT intercalated with polyvinylpyrrolidone by precipitation from a solution in formic acid and to study their structure.

According to the results of the research, a new method of obtaining nanocomposites based on PA6 and intercalated with PVP montmorillonite, which consists of mixing the components in a solution of formic acid, was developed.

The presence of PVP in the structure of PA6/MPM nanocomposites obtained from a solution in formic acid, regardless of the ratio of components, was confirmed by IR spectroscopic analysis. It is established that depending on the content of MPM in PA6 there is a different physical interaction between the components of the nanocomposite.

XRD analysis showed that the obtained PA6/MPM nanocomposites have a similar supramolecular structure to PA6 precipitated from a solution in formic acid.

SEM analysis of nanocomposite samples obtained from the solution confirmed the formation of different structures depending on the content of intercalated MMT and the presence of distributed nanofiller particles with a size of 100-200 nm.

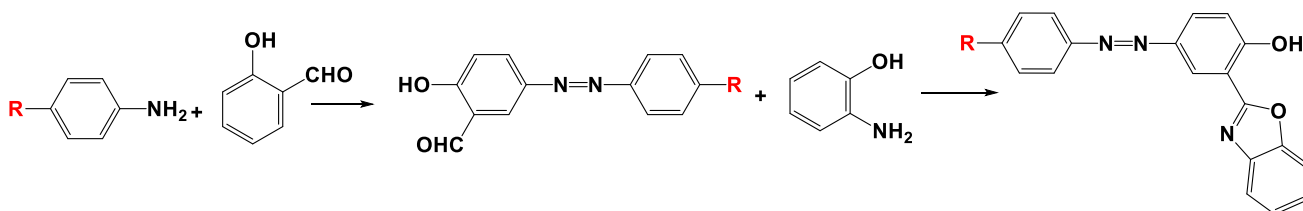
# СИНТЕЗ АЗО-БЕНЗОКСАЗОЛІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФОТОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

*Побігайленко В.І., Овденко В.М.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [lera.pobeg@gmail.com](mailto:lera.pobeg@gmail.com)

Фотохромні сполуки посідають важливе місце в процесах запису інформації. До таких сполук відносяться похідні азобензолу. Широкі можливості варіації їх структури, зокрема заміна класичних ароматичних систем на гетероциклічні, дозволяють керовано впливати на їх властивості. Раніше було показано, що азо-бензоксазоли можуть виступати як фотохромні допанти в процесах запису та збереженню інформації, як матеріали з НЛО властивостями, демонструючи при цьому ряд переваг у порівнянні з класичними азо-бензолами [1-3].

В даній роботі було синтезовано серію азо-бензоксазолів виходячи з раніше синтезованих нами азо-альдегідів: 2-(бензо[d]оксазол-2-іл)-4-(фенілдіазеніл)фенол, 2-(бензо[d]оксазол-2-іл)-4-((4-метоксифеніл)діазеніл)фенол, 2-(бензо[d]оксазол-2-іл)-4-((нітрофеніл)діазеніл)фенол. Схема синтезу наведена нижче.



Де R= H, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>

Чистоту синтезованих сполук контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії, а їх будову доведено методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії. Процес ізомеризації при опроміненні розчинів сполук у ТГФ було досліджено методом УФ спектроскопії. Для нітропохідної азо-бензоксазолу було досліджено явище самовпливу в тонких плівках ПММА.

Також було досліджено можливість отримання мономеру шляхом ацилювання азо-бензоксазолу з нітрогрупою метакриловим ангідридом в розчині ДМФА. Показано, що при розміщенні бензоксазолового фрагменту в *орто*-положенні до -ОН зв'язку при ацилюванні відбувається деструкція бензоксазолового фрагмента з утворенням вихідного азо-альдегіда.

## Література

- [1] Park, K. H., Jahng, W. S., Lim, S. J., Song, S., Shin, D.-H., & Kim, N. Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores II. Synthesis of polyurethanes with good thermal stability. *Reactive and Functional Polymers*, **1996**, 30(1-3), 375–383
- [2] Bruno, V., Castaldo, A., Centore, R., Sirigu, A., Sarcinelli, F., Casalboni, M., & Pizzoferrato, R. Second harmonic generation in polymers containing a new azo chromophore based on phenylnitrobenzoxazole. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40(10), 1468–1475
- [3] Mukhopadhyay, D.K. Synthesis of non-linear optical poly(siloxane) having azo-benzoxazole moiety. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, **2020**, 13(12), 26-30

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОЧАСТИНОК ZnO В ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЯХ

*Погребиська-Хмарська М.В., Мельник Н.П., Куцевол Н.В., Павленко В.О.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [miriamkhmarskaya@gmail.com](mailto:miriamkhmarskaya@gmail.com)

Одним із пріоритетних видів наноматеріалів є нанопорошок оксиду цинку (нано-ZnO), який широко використовують у всезростаючих масштабах, зокрема у медицині та фармакології, харчовій промисловості та сільському господарстві, виробництві комерційних продуктів та косметології. В даний час оксид цинку (ZnO) привертає увагу в дослідженнях і розробках завдяки своїм неабияким антибактеріальним властивостям. Наночастинки ZnO мають високий потенціал застосування для діагностики та лікування раку завдяки унікальним оптичним та флуоресцентним властивостям.

Наразі відома велика кількість методів отримання нано-ZnO, в тому числі хімічні методи роботи з розчинами. Серед них широко поширені синтези, які включають гідроліз солей  $Zn^{2+}$  у присутності сильних основ (LiOH, NaOH, KOH,  $(CH_3)_4NOH$ ). Для стабілізації наночастинки, забезпечення вузького розподілу за розмірами або надання певних фізико-хімічних властивостей поверхні НЧ, в реакційну суміш під час синтезу вводяться полімери різної будови. Для покращення кон'югації наночастинок бажано використовувати розгалужені полімери.

Кополімери декстран-поліакриламід (Д-ПАА) є чудовими кандидатами для стабілізації нано-ZnO завдяки своїм унікальним властивостям: реологічним, механічним, біомедичним, а також структурним. Декстран в процесі кополімеризації зберігає конформацію компактного клубка, до якого прищеплюють довгі поліакриламідні ланцюги. Завдяки особливостям молекулярної структури, яка забезпечує високу локальну концентрацію функціональних груп, розгалужені кополімери декстран-поліакриламід набагато ефективніше стабілізують наночастинки у порівнянні з їх лінійними аналогами.

Було випробувано один з методів синтезу наночастинок ZnO: в розчин розгалужених зіркоподібних кополімерів декстран-поліакриламід додавали різні вихідні солі цинку у присутності сильної основи KOH при різних співвідношеннях концентрацій та при різних температурах. Методика отримання була оптимізована і була встановлена можливість використання розгалужених зіркоподібних кополімерів декстран-поліакриламід для синтезу наночастинок ZnO, що було підтверджено методом УФ – видимої спектроскопії. Цей метод дозволив встановити вплив концентрації солі та температури на розмір та агрегаційну стійкість отриманих наноконструкцій. Показано, що зі збільшенням температури утворюються менші часточки, але вони є більш агрегаційно стійкими. Проаналізовано концентраційну залежність формування наночастинок ZnO і показано, що на розмір наночастинок впливає концентрація солі, зі зменшенням її концентрації утворюються менші часточки, які теж були агрегаційно стійкими.

## СИНТЕЗ НОВИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ 2-СТИРИЛХІНОЛІНУ

*Самойлюкевич В.О., Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М.*

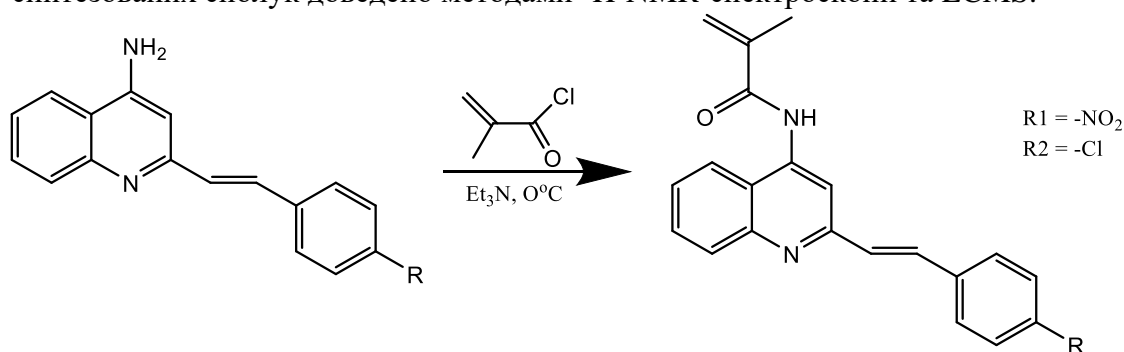
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: [samojliukevych@gmail.com](mailto:samojliukevych@gmail.com)

Гетероциклічні аналоги стильбенів знайшли широке використання в ролі органічних люмінофорів, фотосенсибілізаторів, оптичних відбілювачів та флуорисцентних барвників. Завдяки своїм фотофізичним та фотохімічним властивостям, стильбеноподібні молекули застосовуються для створення фотонних та оптоелектричних приладів (OLED, OFET), як матеріали, яким притаманні нелінійно-оптичні властивості.

Стирилхіноліни є аза-заміщеними діарилетиленами, які у своїй структурі мають два активних центри – центральний подвійний зв'язок та ендочиклічний атом азоту – здатні до зворотних перетворень, а саме фотоізомеризації та протонування [1]. Дані сполуки викликають неабиякий інтерес у дослідників, завдяки своїм фотохімічним властивостям [2, 3].

У зв'язку з цим, дана робота присвячена синтезу нових мономерів на основі 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-4-аміну та 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-4-аміну.

Метакрилові мономери було синтезовано ацилюванням аміногрупи 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-4-аміну та 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-4-аміну хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну як акцептора хлороводню. Будову синтезованих сполук доведено методами  $^1\text{H-NMR}$ -спектроскопії та LCMS.



[1] Budyka M. F. et. al. Styrylquinolines as Models of Controlled Molecular Switches and Logic Gates. // High Energy Chem.-2008.-V. 42, No 7.- p. 594–596.

[2] Budyka M. F. et. al. Proton-Controlled Photoisomerization of 1-(2-Pyridyl)-2-(2-Quinolylyl) Ethylene. // High Energy Chem.-2011.- V. 45, No 2.- p. 115–122.

[3] Budyka M. F. et. al. Photoisomerization and Photocyclization of 4-Styrylquinoline Derivatives. // High Energy Chem.-2009.-V. 43, No 5.- p. 370–376.

## ФОРМУВАННЯ НАНОШАРІВ ПРИЩЕПЛЕНИХ ЩІТОК ПОЛІ(ЕТИЛОВОГО ЕТЕРУ ТРИЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ- МОНОМЕТАКРИЛАТУ-КО-АКРИЛАМІДУ)

*Шимборська Я., Гнип А., Лях В., Стецишин Ю.*

<sup>1</sup> Національний університет «Львівська політехніка»  
01033, Львів, вул. С. Бандери 12; [yana.a.shymborska@lpnu.ua](mailto:yana.a.shymborska@lpnu.ua)

В останні роки значна увага приділяється нанощарам прищеплених температуро-чутливих кополімерних щіток. Ці полімери суттєво відрізняються своїми властивостями від «класичних» температуро-чутливих гомополімерів. Вважають, що вони мають значні перспективи застосування, як біосумісні та пептидімітучі матеріали, не тільки як температуро-чутливі, але також і рН-чутливі системи, засоби доставки лікарських препаратів тощо. Деякі з нанощарів кополімерних прищеплених щіток мають дві критичні температури розшарування.

У роботі вперше сформовано нанощари статистичних щіток кополімерів на основі акриламідів та етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату. Процес формування нанощарів прищеплених щіток полі(етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату-ко-акриламідів) включав три стадії. Спочатку скляні пластинки обробляли 3-амінопропіл(триетокси)силаном. У результаті обробки на них були іммобілізовані первинні аміногрупи. За участю цих аміногруп, до поверхні модифікованого скла прищеплювали ATR ініціатор (бромангідрид 2-бромо-2-метилпропанової кислоти). Методом ініціювання “від поверхні” до отриманого ATR нанощару прищепили нанощари щіток полі(етилового етеру триетиленглікольмонометакрилату-ко-акриламідів) та дослідили їх властивості з застосуванням часопролітної вторинної іонної мас-спектроскопії, атомно-силової мікроскопії, еліпсометрії та вимірювання контактних кутів змочування. Одержані нанощари прищеплених полімерних щіток мають чутливість до дії зовнішніх чинників (температура та рН).

Отримані матеріали можуть бути застосовані для виробництва медичного обладнання, приладів для роботи з кров'ю, тканинної інженерії, розумних носіїв медичних препаратів.

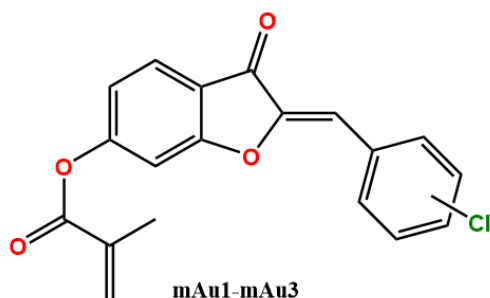


## СИНТЕЗ НОВИХ АУРОНВМІСНИХ МЕТАКРИЛАТІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОЛОЖЕННЯ ЗАМІСНИКА НА ПОЛІМЕРИЗАЦІЮ

*Ширченко Д.В., Харченко О.Г., Смокал В.О., Крупка О.М., Колендо О.Ю.*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; [dariashyrchenko@gmail.com](mailto:dariashyrchenko@gmail.com)

Аурони (2-бензиліденбензофуран-3(2H)-они) – найменш досліджений підклас флавоноїдів, також є структурними ізомерами флавононів, в яких бензофуранонове ядро з'єднано екзоциклічним подвійним зв'язком з фенільним кільцем. Ці гетероциклічні сполуки природного походження грають важливу роль у рослинах, захищаючи від фітопатогенів та зумовлюючи жовте та помаранчеве забарвлення квітів і фруктів. Аурони – біологічно активні сполуки з великим потенціалом використання як основи для розробки лікарських засобів через будову аурунового скелету, а саме стереохімію подвійного зв'язку [1]. Фотоізомеризація між стабільною (Z) та метастабільною (E)-конфігураціями завдяки центральному подвійному зв'язку, викликає зміни спектроскопічних та фізичних властивостей аурунів, наприклад, флуоресценція відбувається зі значними стоковими зсувами та великими квантовими виходами, а системи з матеріалами на їх основі проявляють унікальні оптичні та фотомеханічні властивості [2, 3]. Враховуючи темп розвитку фотонних та оптичних технологій, створення поліфункціональних матеріалів з фотоактивним ауруновим фрагментом у бічному ланцюзі полімеру та дослідження їх фізико-хімічних властивостей є актуальним завданням.



де mAu1 – пара-положення, mAu2 – мета-, mAu3 – орто-.

Синтезовано нові метакрилати на основі 6-гідроксіяуруну з атомом хлору у різних положеннях. Будову синтезованих сполук доведено  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопією. З метою встановлення залежності впливу положення замісника на швидкість термоініційованої радикальної гомополімеризації було досліджено кінетику полімеризації отриманих метакрилатів дилатометричним методом.

[1] Sui, G., Li T. et. al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2021, 29, 115895.

[2] Shanker, N., Dilek O. et. al. *Journal of Fluorescence*, 2011, 21(6), 2173–2184.

[3] Espinosa-Bustos, C., Cortés-Arriagada, D. A. et. al. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2017, 16(8), 1268–1276.

## ПОЛІМЕРНІ ІОННІ РІДИНИ ІОНЕНОВОГО ТИПУ НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ТЕТРАГІДРО-1,4-ОКСАЗИНУ ТА 1,2-ЕПОКСИ-4,7-ДІОКСОНОНЕН-8

*Свердліковська О.С., Черваков О.В.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 49005, Дніпро, пр.  
Гагаріна, 8; [o.sverdlikovska@gmail.com](mailto:o.sverdlikovska@gmail.com)

На сьогодні одним із важливих напрямів хімії полімерів є розробка нових полімерних іонних рідин (ІР) із заданими структурно-хімічними характеристиками носіїв, що забезпечують високу ефективність полімерних ІР в якості розчинників і каталітичних середовищ в органічному синтезі та синтезі полімерів, модифікаторів лакофарбових матеріалів і декоративних покриттів, компонентів альтернативних розчинників біорозкладаних матеріалів тощо. Узагальнення результатів дослідження останніх років у сфері полімерних ІР та ІР іоненового типу дозволяють прогнозувати високий рівень властивостей зі збереженням рідкого стану в широкому діапазоні температур полімерних ІР іоненового типу на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину і 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 (ПІР).

Синтез ПІР здійснено за реакцією Меншуткіна еквімолекулярних кількостей третинного діаміну на основі похідних тетрагідро-1,4-оксазину та 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 з алкілароматичними й аліфатичними дигалогенопохідними біепоксидних сполук.

Досліджено вплив різних факторів на в'язкість полімерів: концентрації вихідних мономерів, температури і часу проведення реакції синтезу ПІР. Це дозволило удосконалити науково-методичний підхід синтезу полімерних ІР за реакцією взаємодії отриманих третинного діаміну і дигалогеніду. Синтез ПІР проводили у розчиннику змінного складу етанол–вода при початковому співвідношенні 70:30 за температури 50-60°C протягом 18-20 годин. Вихідні мономери розчиняли в ацетоні до початку осадження продуктів реакції. Початкова концентрація вихідних мономерів для отримання ПІР з найбільшою молекулярною масою, які містять радикали аліфатичної будови, складає 0,4 моль/л, а для ПІР найбільшою молекулярною масою, які містять радикали алкілароматичної будови, – 0,6 моль/л.

Будову синтезованих ПІР підтверджено з використанням елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Характеристичні смуги поглинання в макромолекулі ПІР відповідають вихідним молекулам мономерів, не враховуючи кінцевих груп і четвертинних атомів Нітрогену. В ІЧ спектрах полімерів зникають спектри, характерні для функціональних груп мономерів: 2780-2840  $\text{cm}^{-1}$  – валентні коливання N–CH<sub>3</sub> групи, 660  $\text{cm}^{-1}$  – валентні коливання C–Cl групи. Для алкілароматичних ПІР присутні характеристичні смуги коливань бензольного фрагменту в області 1620-1520  $\text{cm}^{-1}$ . Поява сильної широкої смуги 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням хімічно зв'язаної вологи (кристалізаційної води), що свідчить про гідрофільність синтезованих сполук – властивість характерна для високомолекулярних четвертинних амонієвих сполук.

## СИНТЕЗ БЛОК-КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІСТИРОЛУ – 4-ВІНІЛПІРИДИНУ МЕТОДОМ RAFT-ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ТА СТВОРЕННЯ КОМПОЗИТНИХ СОРБЕНТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

*Товстенко-Забелін М.С.<sup>1</sup>, Вретік Л.О.<sup>1</sup>, Ніколаєва О.А.<sup>1</sup>,  
Яновська Е.С.<sup>1</sup>, Кондратенко О.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, Київ, вул. Володимирська, 64/13; e-mail: [matveytovstenko@gmail.com](mailto:matveytovstenko@gmail.com)

<sup>2</sup> Житомирський державний університет імені Івана Франка,  
10008, вул. Пушкіна 42, Житомир, Україна

Останнім часом активно проводяться дослідження з метою створення нових ефективних сорбентів для видалення іонів важких металів з водних розчинів. Композитні органо-мінеральні сорбенти є порівняно новим і перспективним шляхом досягнення поставлених перед такими сорбентами цілей. Такий підхід дозволяє значно підвищити сорбційну ємність і знизити граничну концентрацію сорбованих іонів, при якій можлива сорбція, порівняно з мінеральними сорбентами. [1]

В цій роботі ми синтезували функціональний блок-кополімер складу полістирол-4-вінілпіридин з двома варіантами кінцевих груп, і, застосувавши силікагель Merck 60 як мінеральний носій, створили новий органо-мінеральний композитний сорбент.

Для створення полімеру полістиролу, який надалі використовувався для створення блок-кополімеру з 4-вінілпіридином, ми застосували метод радикальної RAFT-полімеризації в блоці, оскільки він дозволяє отримувати полімерні ланцюги з вузьким молекулярно-масовим розподілом, що є важливим для подальшого створення блок-кополімеру прогнозованої будови. Також використання методу радикальної полімеризації з RAFT-агентом дозволяє отримати кінцеві -SH групи, які теж мають сорбційні властивості.

Для створення композиту, а саме осадження отриманого полімеру на мінеральний носій, ми використали метод осадження полімеру з розчину у тетрагідрофурані у вакуумі на роторному випарнику. Осадження полімеру на гранулах силікагелю зафіксували методами електронної скануючої мікроскопії, диференціальної скануючої калориметрії та термогравіметричного аналізу.

[1] Jun Fang, Zhimang Gu, Dianchen Gang, Chongxuan Liu, Eugene S. Ilton, and Baolin Deng, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Missouri Columbia, Columbia Missouri 65211, Department of Civil Engineering, West Virginia University Institute of Technology, 405 Fayette Pike, Montgomery, West Virginia 25136, and Environmental Dynamics and Simulation, Fundamental Science Division, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352, 2007

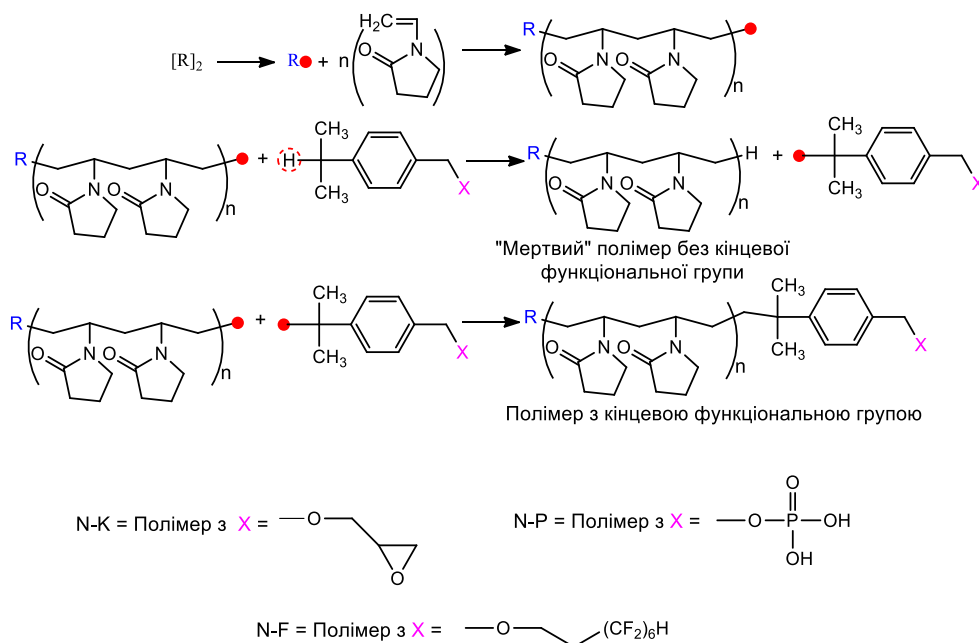
## КОНСТРУЮВАННЯ ГЕТЕРОТЕЛЕХЕЛАТНИХ ПОЛІМЕРІВ ЗА УЧАСТЮ ПОХІДНИХ ІЗОПРОПІЛБЕНЗЕНУ

Воляннюк К.А., Мітіна Н.Є., Кінаш Н.І., Гаргай Х.І.,  
Долинська Л.В., Надашкевич З.Я., Гевусь О.І., Заїченко О.С.

Національний університет «Львівська політехніка»  
79013, Львів, вул. Степана Бандери, 12; [k.volianiuk@gmail.com](mailto:k.volianiuk@gmail.com)

Створення нових функціональних полімерів з наперед визначеними архітектурою, молекулярно-масовими та структурними характеристиками для їх цільового застосування у хімії, біотехнології та медицині досі лишається важливим пріоритетом багатьох лабораторій світу. Серед них особливого значення набули телехелатні полімери, які містять кінцеві реакційні функціональні групи. Такі полімери використовуються в якості зшиваючих агентів, прекурсорів для отримання макромолекулярних структур різноманітної архітектури, поверхнево-активних емульгаторів і стабілізаторів, застосовуються для модифікації поверхні.

Радикальною полімеризацією вінілпіролідону (N-ВП) в присутності нових функціональних передавачів ланцюга – похідних ізопропілбензену (ІПБ) отримано полімери з кінцевими епоксидною, фосфатною або фтороалкільною групами. Встановлено, що при полімеризації спостерігається зворотня залежність швидкості полімеризації та довжини полімерних ланцюгів від концентрації передавача внаслідок утворення мало активних радикалів із молекул передавача. Перший порядок швидкості полімеризації за концентрацією ініціатора підтверджує переважно лінійний обрив ланцюгів, що ростуть. Вхідження кінцевих функціональних фрагментів ІПБ в результаті рекомбінації утворених передавачами радикалів із полімерними радикалами підтверджено ІЧ, ЯМР спектрами та функціональним аналізом. Середньочисельна функціональність полімерів за вмістом кінцевого фрагменту ІПБ 0,5-0,7, яка після фракціонування не перевищує 1, свідчить про наявність лише одного реакційного кінцевого фрагменту в макромолекулі.



Отримані полімери є водорозчинними поверхнево-активними та утворюють в розчині колоїдні міцелоподібні структури. Реакціями полі(N-ВП) з кінцевою епоксидною групою отримано блок-кополімери з природними та синтетичними полімерами, зокрема, поліоксазоліном. Наявність у макромолекулі кінцевого фрагменту фосфатної кислоти, як якірної групи, обумовлює використання полімеру для темплатного синтезу та цільової модифікації поверхні неорганічних наночастинок металів, оксидів та солей.

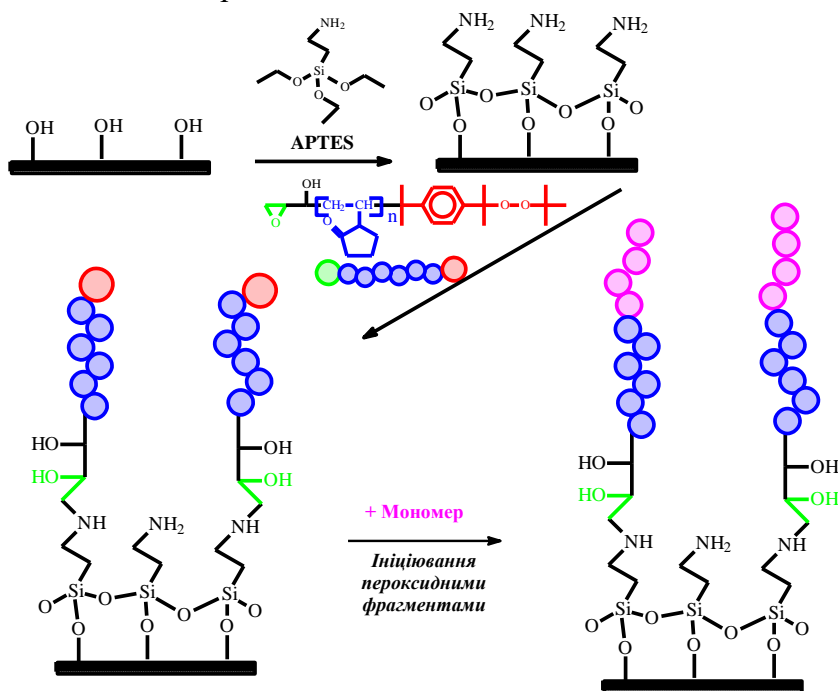
## ОТРИМАННЯ МУЛЬТИШАРОВИХ ПОВЕРХНЕВИХ ЩІТОК МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ЗБІРКИ

*Іжик О.Б., Воляннюк К.А., Балабан О.В., Гаргай Х.І., Мітіна Н.Є., Заіченко О.С.*

Національний університет «Львівська політехніка»  
79013, Львів, вул. Степана Бандери, 12; [oleh.b.izhyk@lpnu.ua](mailto:oleh.b.izhyk@lpnu.ua)

Функціональні полімерні щітки багат шарової структури знайшли широке використання для створення біосенсорів, фотодатчиків, темплатів неорганічних наночастинок та стимул-чутливих інтелектуальних поверхонь. Проте отримання подібних поверхонь є непростю технологічною задачею. Комбінування методів прищеплення та радикальної полімеризації дає можливість отримувати на поверхні щітки з контрольованою висотою, щільністю упаковки, електропровідністю, топологією поверхні, тощо.

Багат шарові полімерні щітки на скляній поверхні були отримані за трьохступінчатою методикою. На першому етапі синтезували гетеротелехелатні полімери на основі N-вінілпіролідону з кінцевими епоксидним та пероксидним фрагментом. Синтез відбувався у середовищі органічного розчинника за кімнатної температури в присутності пероксидвмісного агента передачі ланцюга, в якості ініціюючої системи використовували окисно-відновну систему гліцидол- $\text{Ce}^{4+}$ . Структуру отриманого полімеру підтверджено ЯМР спектроскопією. На другому етапі полімерні блоки, отримані на першому етапі, прищеплювали до скла, поверхню якого попередньо амінували за допомогою АПТЕСу. Прищеплення відбувалось за рахунок полімер аналогічної реакції між епоксидним фрагментом полімеру та аміно-групою АПТЕСу. На останньому етапі ініціювали полімеризацію мономерів за допомогою пероксидних фрагментів, які наявні в прищеплених полімерних блоках. Були використані мономери з такими властивостями: гідрофобні непровідні (октафлуорпентилметакрилат, метилметакрилат, n-бутилметакрилат), гідрофільний непровідний (N-вінілпіролідон), гідрофільні йоннопровідні (карбоксиетилметакрилат, диметиламіноетилметакрилат). На кожному етапі прищеплення до поверхні контролювали вимірюванням крайового кута змочування. Отримані двошарові щітки досліджували імпедансною спектроскопією.



## ПОЛІАКРИЛАТНІ МЕМБРАНИ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ

Жигайло М.М., Євчук І.Ю., Демчина О.І.

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекімії  
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, 79053, Львів, вул. Наукова 3а;  
[zhyhailo.mariia@gmail.com](mailto:zhyhailo.mariia@gmail.com)

Виробництво ефективної та чистої енергії є бажаним для сучасних індустріальних суспільств. Технологія паливних елементів вважається перспективною та важливою для енергетичних застосувань завдяки їх високій ефективності та низьким викидам. Зокрема, полімер-електролітні мембранні паливні елементи становлять як фундаментальний, так і практичний інтерес як одні із найбільш зручних типів електрохімічних пристроїв для виробництва електроенергії. Можливість їх комерціалізації залежить від наявності стабільних мембран з високою протонною провідністю.

У представленій роботі розроблено нові полімерні мембрани, синтез яких проводився за процедурою, подібною до тієї, що описана в [1, 2]: водний розчин, що містить водорозчинні реагенти - акрилову кислоту (АК), 2-акриламід-2-1-пропансульфонову кислоту (АМПС), зшивач N',N-метилен-біс-акриламід (МБА), змішували з відповідною кількістю акрилонітрилу (АН), в якому було розчинено фотоініціатор. Співвідношення між мономерами становило АН : АМПС : АК = 60 : 10-30 : 30-10 (мас. %).

Протонну провідність полімерних мембран вимірювали у камері з регулюванням температури і вологості за допомогою чотириточкового зонда (FuMaTech GmbH, Німеччина).

Як відомо, протонна провідність зростає зі збільшенням іонообмінної ємності: протони переносяться вздовж іонних скупчень, що складаються з полярних груп, таких як  $-\text{SO}_3\text{H}$ , а кількість іонних скупчень пов'язана з кількістю  $-\text{SO}_3\text{H}$  груп в мембрані. Протонна провідність синтезованих полімерних мембран зростала із збільшенням вмісту АМПС та знаходилася в межах від  $5,11 \cdot 10^{-3}$  до  $3,65 \cdot 10^{-2}$  См/см, що можна порівняти з провідністю Nafion 117 ( $\sigma = 4,22 \cdot 10^{-2}$  См/см) за даних умов. Збільшення іонообмінної ємності із збільшенням частки АМПС було теж експериментально доведено.

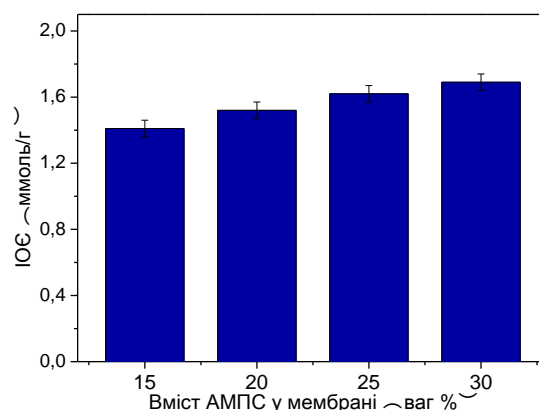


Рис. 1. Іонообмінна ємність полімерних мембран з різним вмістом АМПС

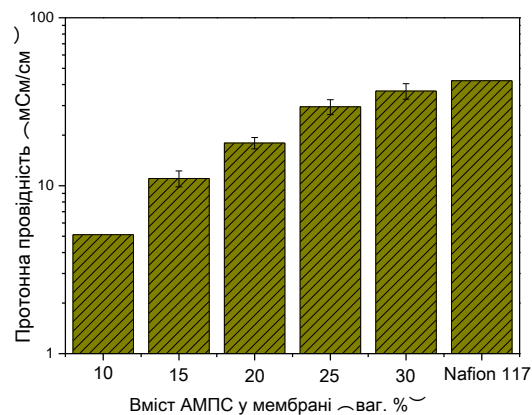


Рис. 2. Протонна провідність мембран із різним вмістом АМПС при 30°C та відносній вологості 95 %

Робота проведена за фінансової підтримки програми DAAD (Research Grants for Doctoral Candidates and Young Academics and Scientists 2019/20, program ID 91735754).

[1] Zhyhailo M., Demchyna O., Yevchuk I., [et. al.] Preparation and characterization of UV-curable cross-linked organic-inorganic membranes // *Chemistry and Chemical Technology*, **2019**, 5, 34-41.

[2] Zhyhailo M., Yevchuk I., Yatsyshyn M., [et. al.] Preparation of polyacrylate/silica membranes for fuel cell application by in situ UV polymerization // *Chemija*. **2020**, 31, 247-254.



## АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

|                                |          |                        |                    |
|--------------------------------|----------|------------------------|--------------------|
| Abdullaev E.N. ....            | 134      | Komarov I.V. ....      | 131                |
| Aksonova E. ....               | 167      | Kostina V.G. ....      | 106                |
| Alexeeva I.V. ....             | 106      | Kovalenko S.M. ....    | 144                |
| Amel Ben Slimen ....           | 79       | Krasinskyi V. ....     | 194                |
| Antraptseva N.M. ....          | 63       | Kulichenko S. ....     | 20                 |
| Bakaieva O.D. ....             | 48       | Kuziv Ia.B. ....       | 106                |
| Banias R.B. ....               | 162      | Laguta A. N. ....      | 177                |
| Berdnyk M. ....                | 9        | Laguta A.N. ....       | 144                |
| Bila G.N. ....                 | 63       | Lelyushok S. ....      | 20                 |
| Bondarchuk S.V. ....           | 137      | Leshchuk E. ....       | 167                |
| Bunyatyan N.D. ....            | 144      | Lysenko N.A. ....      | 106                |
| Buvaylo E.A. ....              | 52       | M.S.M. Abdelbaky ....  | 158                |
| Chaima Ouled amor. ....        | 84       | Matkovsky O.K. ....    | 48                 |
| Chalyk B.A. ....               | 131      | Melnyk A.K. ....       | 71                 |
| Ciesielski A. ....             | 138      | Moskvina V.S. ....     | 99                 |
| Dabos-Seignon S. ....          | 31       | Mykhailenko O.O. ....  | 26                 |
| Dobrydnev A.V. ....            | 127      | Negrutska V.V. ....    | 106                |
| Doroshenko I.O. ....           | 129      | Oranska O.I. ....      | 48                 |
| Dubey I.Ya. ....               | 106      | Osmolovskyi A. ....    | 31                 |
| Egorova L. ....                | 143      | Paientko V.V. ....     | 48                 |
| Elimame Elaloui ....           | 84       | Pankiv M. ....         | 194                |
| G. Mousdis ....                | 158      | Plotycya S.I. ....     | 32                 |
| Georgiyants V.A. ....          | 26       | Prud M.V. ....         | 162                |
| Gorichko M.V. ....             | 128      | Rimene Dhahri ....     | 135                |
| <i>Grazulevicius J.V.</i> .... | 124      | Rozhkova A. ....       | 164                |
| Grygorenko O.O. ....           | 128, 131 | Rydchuk M.V. ....      | 32                 |
| Gubsky S. ....                 | 167      | S. Chaabouni ....      | 158                |
| Gumenna M.A. ....              | 177      | Sabrina Saad. ....     | 79                 |
| Haidar V.I. ....               | 144      | Sami.Guiza ....        | 46                 |
| Hlibov E.K. ....               | 99       | Samorì P. ....         | 138                |
| Horenko Iu. V. ....            | 83       | Sarra Ben Amor ....    | 79                 |
| I. Tlili ....                  | 158      | Semikova D. ....       | 167                |
| Ihnatenko M.I. ....            | 83       | Serhieieva Y.O. ....   | 162                |
| Ivanauskas L. ....             | 26       | Shokol T.V. ....       | 99                 |
| Ivanov V. ....                 | 9        | Souha.Harabi. ....     | 46                 |
| Kais Elghniji ....             | 84       | Stepannikova K.O. .... | 128                |
| <i>Keruckienė R.</i> ....      | 124      | Stolyarchuk N.V. ....  | 48                 |
| Khilya V.P. ....               | 99       | Stryutsky A.V. ....    | 177                |
| Khobotova E.B. ....            | 83       | Ustiantseva V.D. ....  | 127                |
| Khutorianskyi A. ....          | 131      | Vashchenko B.V. ....   | 127, 128, 129, 131 |
| Kiiko S.M. ....                | 162      | Vassilyeva O.Yu. ....  | 52, 71             |
| Klovak V. ....                 | 20       | Vasylieva S.M. ....    | 52                 |

|                       |               |                          |               |
|-----------------------|---------------|--------------------------|---------------|
| Vitale S. ....        | 138           | Бурбан А.Ф. ....         | 180           |
| Volovenko Yu.M. ....  | 128, 129      | Буссексу А. ....         | 140, 147      |
| Yanovych D.V. ....    | 32            | <i>Бутенко С.О.</i> .... | 124           |
| Younes Moussaoui .... | 135           | Варгалюк В.Ф. ....       | 74, 151       |
| Zasadna Z.S. ....     | 32            | Варениченко С.А. ....    | 105, 123      |
| Zhuravlova A. ....    | 138           | Варжель Н.Р. ....        | 53            |
| Zhykhareva A.E. ....  | 177           | Васькевич А.І. ....      | 117           |
| Амірханов В.М. ....   | 62, 80        | Васькевич Р.І. ....      | 117           |
| Андрєєва А.Ю. ....    | 81            | Веренька І.С. ....       | 130           |
| Анохін Д.О. ....      | 6             | Виноградов О.С. ....     | 58            |
| Антрапцева Н.М. ....  | 49, 85        | Вірич П.А. ....          | 193           |
| Афанасенко Е.В. ....  | 47            | Вовк М.В. ....           | 110, 117, 132 |
| Бабич М.Д. ....       | 7             | Вовк О.Ф. ....           | 174           |
| Бабій М.В. ....       | 90            | Вовченко М.М. ....       | 54            |
| Базель Я.Р. ....      | 17            | Войтенко З.В. ....       | 114, 115      |
| Байдюк А.В. ....      | 92            | Войтенко Т.А. ....       | 77            |
| Балабан О.В. ....     | 203           | Волканова А.О. ....      | 172           |
| Балабушко М.О. ....   | 91            | Волкова Л.К. ....        | 160, 173      |
| Барбалат Д.О. ....    | 8             | Воловенко О.Б. ....      | 11            |
| Бардадим Ю.В. ....    | 179           | Воловенко Ю.М. ....      | 96, 118       |
| Баришніков Г.В. ....  | 101           | Волочнюк Д.М. ....       | 93            |
| Бас Ю.П. ....         | 39            | Волошанюк М.А. ....      | 40            |
| Бевзюк К.В. ....      | 43            | Волошина К.А. ....       | 41            |
| Бегаль М.М. ....      | 49            | Воляннюк К.А. ....       | 202, 203      |
| Березюк О.С. ....     | 50            | Воробйова О. С. ....     | 42            |
| Бессарабов В.І. ....  | 24, 108       | Воронов А.С. ....        | 181           |
| Бібік Ю.С. ....       | 140           | Воронов С.А. ....        | 181           |
| Біла Г.М. ....        | 49, 85        | Вретік Л.О. ....         | 182, 189, 201 |
| Благун О.П. ....      | 115           | Гайдай С.В. ....         | 141, 156      |
| Бобовський Б.В. ....  | 93            | Гамівка Г.Ю. ....        | 60            |
| Богачев А.Р. ....     | 136           | Гаргай Х.І. ....         | 202, 203      |
| Болдирєва О.Ю. ....   | 155, 161      | Гевусь О.І. ....         | 202           |
| Бондаренко С.С. ....  | 113           | Герман Т.О. ....         | 18            |
| Бондарев М.В. ....    | 139, 145      | Гес Н.Л. ....            | 165           |
| Борисенко І.О. ....   | 94            | <i>Гись В.Ю.</i> ....    | 120           |
| Борисов Ю.С. ....     | 86            | Гись В.Ю. ....           | 11, 90        |
| Боровик А.В. ....     | 139           | Гіюк В.М. ....           | 147           |
| Брагінець Я.Ю. ....   | 154           | Глотов С.В. ....         | 98            |
| Братичак М.М. ....    | 190           | Гнип А. ....             | 198           |
| Броварець В.С. ....   | 103, 112, 122 | Горак Ю.І. ....          | 107           |
| Бубела Г.С. ....      | 180           | Гордєєва І.О. ....       | 163           |
| Бугайова В.О. ....    | 51            | Гордієнко О.В. ....      | 93            |
| Будішевська О.Г. .... | 181           | Горічко М.В. ....        | 130           |
| Будніченко І. Е. .... | 10            | <i>Грабчук Г.П.</i> .... | 120           |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| Григоренко О.О. ....93, 100, 111, 112,<br>114, 115, 116, 119, 120 | Заславський О.М. .... 10      |
| Гринько В.І.....145   | Захарова Т.М. .... 141, 156   |
| Грищук О.В. ....93  | Зеленько М.А..... 77          |
| Губіна К.Є. ....50  | Земке В.М. .... 190           |
| Гуральський І.О. ...140, 147, 152, 153,<br>170                    | Зінько Л.С. .... 33, 40, 44   |
| Гурова Ю.О. ....146   | Зозуля В.О..... 59            |
| Гусак А.О.....55  | Зосенко О.О. .... 163         |
| Данильчук Д.О.....56  | Зуй М.Ф..... 27, 34, 35, 38   |
| Данилюк Н.В.....57, 76, 142                                       | Зуй О.В. .... 25              |
| Даценко В.В. ....64   | Іванов В.В. .... 6, 154       |
| Демчина О.І.....204   | Ігнатенко М.І. .... 51        |
| Демчук З.І.....181  | Іжик О.Б. .... 203            |
| Демчук О.П. ....93  | Індіков С.М. .... 176         |
| Джулай І.В.....119  | Іпатова З.Г..... 86           |
| Діль К.В. ....97  | Іщенко М.В. .... 10           |
| Діюк Н.В.....16   | Іщенко О.В..... 141, 156      |
| Дмухайло А.В. ....13  | Кравets V.А..... 63           |
| Добридень О.В.....96  | Кабат О.С. .... 183, 188      |
| Довжик А.А. ....58  | Кабиш А.Р..... 185            |
| Долинська Л.В. ....202  | Калін Д.О. .... 186           |
| Домніч Б.С.....181  | Камінський О.М. .... 7, 54    |
| Дорошенко А.О.....146   | Капелюха А.О..... 100         |
| Дубенська Л.О. ....13, 15   | Каракуркчі Г.В. .... 176      |
| Дубовий В.П.....14  | Карауш-Кармазін Н.М..... 101  |
| Дударко О.А.....157   | Каричорт О.Р. .... 60         |
| Дутка В.С.....148   | <i>Карпенко О.В.</i> .... 120 |
| Душна О.М.....15  | Каряка Н.С. .... 62           |
| Дяченко А.Г. ....141, 156   | Катрук Д.С. .... 187          |
| Дяченко М.С. ....96   | Качмарик В.В. .... 148        |
| Євчук І.Ю. ....204  | Кеда Т.Є. .... 11, 16, 22, 42 |
| Єгорова А.В.....36  | Кириченко О.В. .... 146       |
| Єфимов П.В.....171  | Кирпель Т.В. .... 19          |
| Жак О.В. ....60   | Кисіль Х.В..... 187           |
| Желтоножська Т.Б. ....182   | Кізюн О.В..... 165            |
| Жигайло М.М.....204   | Кійко С.М..... 172            |
| Жукова Ю.П.....43   | Кінаш Н.І..... 202            |
| Загородній В.В.....152  | <i>Кінжибало В.</i> .... 124  |
| Задерко О.М. ....16   | Кінжибало В.В..... 107        |
| Зажигалов В.О.....165   | Кір'янчук В.Ф..... 181        |
| Заїченко О.С.....202, 203   | Клебан І.М. .... 116          |
| <i>Залізна К.В.</i> .....123                                      | Климишина К.Є..... 61         |
| Запорожець А.В. ....68  | Климович Д.М..... 62          |
|   | Кловак В.О. .... 29           |
|   | Ключко С.В..... 104           |

|                          |               |                     |          |
|--------------------------|---------------|---------------------|----------|
| Кобилінська Н.Г. ....    | 21            | Лаунець В.Л. ....   | 152      |
| Кобилінський С.М. ....   | 179           | Левицький В.Є. .... | 187      |
| Кобріна Л.В. ....        | 179           | Левченко М.Ю. ....  | 189      |
| Ковальський Я.П. ....    | 148           | Левчик В.М. ....    | 27, 35   |
| Ковтун А.В. ....         | 105           | Лелюшок С.О. ....   | 29       |
| Козакевич Р.Б. ....      | 174           | Леоненко І.І. ....  | 36       |
| Козенко В.І. ....        | 22            | Лещенко Ю.В. ....   | 156      |
| Колендо О.Ю. ....        | 185, 199      | Линник Р.П. ....    | 18       |
| Колесник І.С. ....       | 180           | Лисак Д.М. ....     | 81       |
| Коломієць О.В. ....      | 72, 149       | Литвин В.А. ....    | 68       |
| Колосовська А.І. ....    | 102           | Литвин Р.З. ....    | 107, 124 |
| Колотілов С.В. ....      | 157           | Литвинюк Д.В. ....  | 81       |
| Кондратенко О. ....      | 201           | Ліннік О.П. ....    | 150      |
| Коноваленко А.С. ....    | 102, 103, 104 | Лісняк В.В. ....    | 16       |
| Коновалова В.В. ....     | 180           | Лісняк С.О. ....    | 191      |
| Корній А.А. ....         | 28            | Лісовий В.М. ....   | 24       |
| Коробейник М.О. ....     | 21            | Ліщук Т.О. ....     | 190      |
| Короляничук Д.Г. ....    | 149           | Лобунець Т.Ф. ....  | 168      |
| Костюк О.М. ....         | 95, 119       | Лопачук Л.В. ....   | 66       |
| Котинська Л.Й. ....      | 165           | Лотоцька М.О. ....  | 109      |
| Кочкодан О.Д. ....       | 166           | Лук'янов О.О. ....  | 110      |
| Крамар А.С. ....         | 150           | Луцько А.В. ....    | 23       |
| Краснопольська С.І. .... | 64            | Лучечко В.Б. ....   | 107      |
| Крупка О.М. ....         | 197, 199      | Лях В. ....         | 198      |
| Кудрявцев А.В. ....      | 183, 188      | Мазна Ю.І. ....     | 25       |
| Кудрявцева А.Г. ....     | 38            | Мазуренко Є.О. .... | 19       |
| Кузеванова І.С. ....     | 153           | Макарова О.А. ....  | 12       |
| Кузів Ю.І. ....          | 193           | Макєєв А.М. ....    | 22       |
| Кузьміна Г.І. ....       | 24, 108       | Максюк А.В. ....    | 157      |
| Кулешова О.О. ....       | 42            | Малащук А.С. ....   | 111      |
| Куліченко С.А. ....      | 29            | Малець Є.С. ....    | 112      |
| Куліш Б.І. ....          | 187           | Малишева М.Л. ....  | 150      |
| Куцевол Н.В. ....        | 196           | Малюк М.В. ....     | 69       |
| Кучай І.М. ....          | 151           | Мамуня Є.П. ....    | 192      |
| Кучерів О.І. ....        | 152, 153      | Марійчак О.Ю. ....  | 73       |
| Куш О.В. ....            | 163           | Марков В.І. ....    | 105, 123 |
| Лаба Є.-О.В. ....        | 107           | Маруженко О.В. .... | 192      |
| Лавська В.О. ....        | 155           | Марчишин М.М. ....  | 37       |
| Лагута І.В. ....         | 150           | Маслак В.І. ....    | 70       |
| Ладан О.С. ....          | 108           | Масюк А.С. ....     | 187      |
| Лампека Р.Д. ....        | 140           | Матвєєва Н.А. ....  | 24, 108  |
| Ланова М.О. ....         | 154           | Мельник Н.П. ....   | 196      |
| Лапчук І.В. ....         | 65, 66        | Милін А.М. ....     | 165      |
| Ластовецька Л.О. ....    | 67            | Мислін М.В. ....    | 65       |

|                        |                |                                 |          |
|------------------------|----------------|---------------------------------|----------|
| Михайлов В.С. ....     | 41             | Пантелеймонов А.В. ....         | 6        |
| Михайлюк П.К. ....     | 122            | Пащенко І.О. ....               | 24       |
| Мілохов Д.С. ....      | 11, 22, 90, 91 | Пащенко І.О. <sup>1</sup> ..... | 108      |
| Мінаєв Б.П. ....       | 101            | Пермякова Н.М. ....             | 182      |
| Місюра А.І. ....       | 192            | Пивоваренко В.Г. ....           | 18, 113  |
| Мітіна Н.Є. ....       | 202, 203       | Пилюпів В.В. ....               | 76       |
| Міщенко А.О. ....      | 73             | <i>Піткович Х.Є.</i> ....       | 124      |
| Мольнар Г. ....        | 140, 147       | Плотиця С.І. ....               | 15       |
| Мосендз А.О. ....      | 27             | Плутенко М.О. ....              | 55       |
| Москвіна В.С. ....     | 112            | Плясовська К.А. ....            | 151      |
| Мошковська П.А. ....   | 28             | Побігайленко В.І. ....          | 195      |
| Мурланова Т.В. ....    | 174            | Погребиська-Хмарська М.В. ....  | 196      |
| Надашкевич З.Я. ....   | 202            | Покотило М.О. ....              | 33       |
| Надтока С.О. ....      | 193            | Полонський В.А. ....            | 74       |
| Назаренко К.Г. ....    | 95, 119        | Полтавець В.В. ....             | 151      |
| Неділько С.А. ....     | 77             | Полюхович Л.І. ....             | 77       |
| Неділько С.Г. ....     | 59, 77         | Потаскалов В.А. ....            | 153      |
| Нечпай Л.О. ....       | 29             | <i>Походило Н.Т.</i> ....       | 124, 126 |
| Ничипорук Ю.М. ....    | 174            | Пуд А.А. ....                   | 189      |
| Ніколаєва О.А. ....    | 201            | Пухно Н. Г. ....                | 163      |
| Ніколацці В. ....      | 147            | Рагуля А.В. ....                | 168      |
| Ніконова В.В. ....     | 169            | Радіо С.В. ....                 | 73       |
| Новодворська Т.А. .... | 18             | Ракс В.А. ....                  | 12, 41   |
| Новосьолов П.О. ....   | 113            | Ратуш О.Д. ....                 | 34       |
| Новохатько А.О. ....   | 160, 173       | Редька М.О. ....                | 115      |
| Носач В.В. ....        | 159            | Реут С.С. ....                  | 116      |
| Носков Ю.В. ....       | 189            | Рисіч А.В. ....                 | 73       |
| Обушак М.Д. ....       | 107, 124, 126  | Рідьєр К. ....                  | 147      |
| Овденко В.М. ....      | 191, 195       | Родигін К.М. ....               | 78       |
| Овчаренко В.І. ....    | 149            | Родигін М.Ю. ....               | 78       |
| Оковитий С.І. ....     | 97             | Розанцев Г.М. ....              | 73       |
| Олексій Ю.А. ....      | 73             | Роїк О.С. ....                  | 136      |
| Олишевець І.П. ....    | 53, 80         | Рошаль О.Д. ....                | 146      |
| Олійник В.В. ....      | 152            | Рябов С.В. ....                 | 179      |
| Оліфір О.С. ....       | 114            | Савінчук Н.О. ....              | 117      |
| Омельчук А.С. ....     | 30             | Савченко К.І. ....              | 24       |
| Омельян Т.В. ....      | 112            | Сальмон Л. ....                 | 140      |
| Опейда Й.О. ....       | 173            | Самойлюкевич В.О. ....          | 197      |
| Опейда Л.І. ....       | 160            | Сахненко М.Д. ....              | 176      |
| Орішко А.Ю. ....       | 161            | Сачук О.В. ....                 | 165      |
| Осокін Є.С. ....       | 74             | Свердліковська О.С. ....        | 200      |
| Остапчук Є.М. ....     | 112            | Семененко Т.С. ....             | 166      |
| Павленко В.О. ....     | 58, 196        | Семьошкіна О.Д. ....            | 118      |
| Павловська Ю.В. ....   | 75             | Сергієнко Я.О. ....             | 72       |

|                             |                        |                          |                        |
|-----------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| Серов Д.І.....              | 119                    | Хамар О.О.....           | 148                    |
| Ситар В.І.....              | 183, 188               | Харитоненко Г.І.....     | 24                     |
| Сіренко В.Ю.....            | 170                    | Харченко О.Г.....        | 185, 197, 199          |
| Скаленко Є.О.....           | 122                    | Хиля В.П.....            | 98, 125                |
| Скрипинець Ю.В.....         | 36                     | Хиля О.В.....            | 42, 92, 118, 121       |
| Слободяник М.С.....         | 56, 59, 61, 69         | Ходжаєва Р.С.....        | 146                    |
| <i>Сметанін М.В.</i> .....  | 123                    | Христенко І.В.....       | 154                    |
| Смірнова Н.П.....           | 150                    | Чайка Н.А.....           | 95                     |
| Смокал В.О.....             | 197, 199               | Чеботарьов О.М.....      | 8, 14, 43              |
| Смолінська М.Я.....         | 37                     | Черваков О.В.....        | 200                    |
| Снігур Д.В.....             | 8, 14, 43              | Черепенко О.С.....       | 11                     |
| <i>Станіцька М.О.</i> ..... | 124                    | Черних А.В.....          | 111, 114               |
| Стецишин Ю.....             | 198                    | Чобіт М.Р.....           | 186                    |
| Стругацька М.Б.....         | 80                     | Чорна К.Ю.....           | 141                    |
| Струтинська Н.Ю.....        | 56, 69                 | Чудінович О.В.....       | 168                    |
| Студеняк Я.І.....           | 43                     | Чукова О.В.....          | 77                     |
| Суботін В.В.....            | 157                    | Чутковська Н.О.....      | 12                     |
| Сукач В.А.....              | 110                    | Чучвера Я.О.....         | 96                     |
| Сумарокова Г.С.....         | 40                     | Шабликін О.В.....        | 103, 104               |
| Супрун А.В.....             | 125                    | Шабликіна О.В.....       | 98, 102, 103, 104, 109 |
| Супурко В.В.....            | 38                     | Швиденко К.В.....        | 95, 119                |
| Суржик О.М.....             | 39                     | Швиденко Т.І.....        | 95, 119                |
| Сухацький Ю.В.....          | 81                     | Шевченко Н.М.....        | 35                     |
| Сухий К.М.....              | 72                     | <i>Шевчук О.І.</i> ..... | 120                    |
| Тананайко О.Ю.....          | 23                     | Шидловська О.А.....      | 67, 70                 |
| Тарасова І.В.....           | 82                     | Шилін С. І.....          | 170                    |
| Татарчук Т.Р.....           | 57, 65, 66, 76, 142    | Шилін С.І.....           | 153                    |
| Теребіленко К.В.....        | 59, 61                 | Шимборська Я.....        | 198                    |
| Тимошук О.С.....            | 17                     | Шимон Д.А.....           | 121                    |
| Тимцунік А.В.....           | 116                    | Широков О.В.....         | 168                    |
| Тітов Ю.О.....              | 7, 54                  | Ширченко Д.В.....        | 199                    |
| Ткачук В.М.....             | 110                    | Шитіков А.А.....         | 169                    |
| Товстенко-Забелін М.С.....  | 201                    | Шнуренко О.М.....        | 85                     |
| Токарев В.С.....            | 186                    | Шова С.....              | 55, 170                |
| Томак В.О.....              | 171                    | Шокол Т.В.....           | 125                    |
| Труш В.О.....               | 62                     | Шумейко В.О.....         | 44                     |
| Тупичак М.А.....            | 126                    | Щербаков С.М.....        | 165                    |
| Турченко В.В.....           | 100                    | Щербань В.В.....         | 42                     |
| Умецька І.В.....            | 36                     | Юркевич М.В.....         | 37                     |
| Фарат О.К.....              | 105, 123               | Яковенко Г.Г.....        | 132                    |
| Федишин О.С.....            | 17                     | Яновська Е.С.....        | 201                    |
| Федорченко А.М.....         | 113                    | Янцевич К.В.....         | 86                     |
| Фоменко А.С.....            | 182                    | Яцимирський А.В.....     | 141, 156               |
| Фрицький І.О.....           | 55, 140, 147, 152, 153 |                          |                        |





**Наукове видання**

**Збірка тез доповідей**

XXII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та  
МОЛОДИХ ВЧЕНИХ  
«СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ»

**Book of abstracts**

XXII International Conference for Students, PhD Students and  
Young Scientists  
«MODERN CHEMISTRY PROBLEMS»

Матеріали подано в авторській редакції

Макетування: Москвіна В.С.

Дизайн обкладинки: Капелюха А.О.

## ЗАПРОШУЄМО НА РОБОТУ

хіміків-органіків з досвідом роботи в лабораторіях, та випускників ВНЗ профільних спеціальностей

Науково-виробниче підприємство «Енамін» (м. Київ) – це найбільша українська організація, що займається синтезом сполук для потреб медицини та агрохімії. За 20 років існування компанія «Енамін» 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 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**

#### 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.

#### КОНТАКТИ:

**(044) 502-20-81**  
marina.mudrik@mail.enamine.net  
ua.enamine.net

